Série A, N° 3.910
N° d'ordre :
4.761

-=-=-=-=-=-

T H E S E S

présentées

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S

D E L ' U N I V E R S I T E D E P A R I S

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Nicolas SPASSKY

-=-=-=-

1ère THESE

" PREPARATION ET POLYMERISATION DE CYCLOALCOYLENES DIOXYSILANES SUBSTITUES "

2ème THESE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 juin 1962, devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER : Président

NORMANT, WILLEMART : Examinateurs

Série A, N° 3.910

N° d'ordre :

4.761

-=-=-=-=-=-

T H E S E S

présentées

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S

D E L ' U N I V E R S I T E D E P A R I S

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Nicolas SPASSKY

-=-=-=-

1ère THESE

" PREPARATION ET POLYMERISATION DE CYCLOALCOYLENES DIOXYSILANES SUBSTITUES "

2ème THESE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 juin 1962, devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER : Président

NORMANT, WILLEMART } Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen. . . . . M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIERE	T	Géologie S.P.C.N. et sédimentaire.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Tech. Mathématique de la Physique.
ROCH	T	Géologie.
SCATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie Organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST .	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathém
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul diff. et Intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BENARD	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale.
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des group
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).

ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des htes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J.-E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS		Physiologie Végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végétale (Orsay).
NOIROT		Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique Nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie Physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique Physique et Expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Goélogie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Phys. fondamentale des Htes Energies (Orsa
BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay).
M. JULIA		Etudes des Moléculaires naturelles complexe
LENDER	T	Biologie Animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie Animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiologie Végétale (B.M.P.V.) (Orsay).
GUERIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.) (Orsay).
MICHEL L.		Phys. Théorique des Hautes Energies (Orsay
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Electronique (Orsay).
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE		Thermodynamique et Mécanique Physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée sur le terrain.
FRANC		Biologie Animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie Biolog. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
CURIE D .		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FREON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des Probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimi Théorique et à la Physique Nucléaire.
COMOLET		Mécanique des Fluides.
CORABŒUF		Physiologie Animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie Animale (P.C.B.).
JULLIEN J.		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE		Technique Mathématique de la Physique.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE		Physique (E.N.S.) (Orsay).

Secrétaire Général . . . . R. POULLAIN

A mon Maître,

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Membre de l'Institut

en témoignage de ma profonde reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538122_0011

A mes parents

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie macromoléculaire, sous la direction de Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER.

Je dois lui exprimer toute ma gratitude pour ses conseils précieux et sa bienveillante sollicitude, et ma profonde admiration pour son autorité scientifique et morale.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur Pierre SIGWALT, Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Paris, qui s'est intéressé avec enthousiasme, bonne humeur et grande compétence aux problèmes qui se sont posés au cours de mon travail. Son aide m'a été très précieuse dans l'interprétation et la rédaction de mes résultats.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes camarades qui ont contribué à créer au sein du laboratoire une atmosphère de travail basée sur l'entraide et la confiance mutuelle.

Je dois remercier en particulier Sylvie BOILEAU, Michel FONTANILLE, Hervé CHERADAME et Jean-Pierre VAIRON, qui se sont dévoués pour m'aider dans la conclusion de mon travail, alors qu'appelé par d'autres tâches, je devais abandonner le travail effectif.

Je remercie également Mademoiselle Marie-Thérèse FOREL, du Laboratoire de Spectrographie Infra-Rouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour les conseils avisés qu'elle a bien voulu me donner.

Je remercie enfin tous ceux qui ont bien voulu se charger de différents travaux de recherches et d'analyses relatifs à mon travail, en particulier Monsieur DORME, chargé du Service d'Analyse et Monsieur RAYNAL pour les travaux de Rayons X.

" PREPARATION ET POLYMERISATION DE CYCLOALCOYLENES

DIOXYSILANES SUBSTITUES "

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - CARACTERES GENERAUX DES COMPOSES SILICO- ORGANIQUES... 3

CHAPITRE II - NOMENCLATURE DES COMPOSES SILICO-ORGANIQUES 6

CHAPITRE III - PREPARATION ET ETUDE DE MONOMERES CYCLIQUES CONTENANT DU SILICIUM

A/- Préparations antérieures :

1°)- Obtention de cycles type siloxane 10

2°)- Réaction des chlorosilanes avec les composés polyhydroxylés 13

B/- Préparations de nouveaux monomères :

1°)- Condensation du diméthyldichlorosilane avec l'éthylène glycol, le propylène glycol et le diphénylolpropane 16

2°)- Condensation des dialcoyl et diaryldichlorosilanes avec les homologues du 1-3 propanediol 20

CHAPITRE IV - POLYMERES OBTENUS PAR POLYCONDENSATION

1/- Polycondensation de différents dérivés difonctionnels avec les silanes 27

2/- Principes généraux de la polycondensation interfaciale 28

3/- Polycondensation interfaciale de dialcoyl (diaryl) dihalogénosilanes avec le 2,2 diméthyl 1,3 propane diol 29

CHAPITRE V - POLYMERISATION DE CYCLES CONTENANT DU SILICIUM

I/- Généralités 35

II/- Polymérisation cationique 38

Résultats de polymérisation 39

.../...

III/- Polymérisation anionique :

A- Généralités 40

B- Polymérisation sur des catalyseurs anioniques courants 44

C- Polymérisation sur sodium 47

D- Polymérisation par le siliconate de potassium 49

E- Polymérisation par le naphtalène sodium ... 57

F- Mécanismes de réaction 63

CHAPITRE VI - PROPRIETES DES POLYMERES OBTENUS

1/- Propriétés physiques 68

2/- Cristallinité 69

3/- Masses moléculaires 69

CHAPITRE VII - ETUDE INFRA-ROUGE DES MONOMERES ET DES POLYMERES .

I/- Partie expérimentale 72

II/- Résultats 73

III/- Discussion des résultats 73

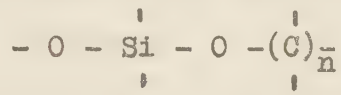
CONCLUSIONS..... 80

BIBLIOGRAPHIE 83

I N T R O D U C T I O N

Les polymères organosiliciés, tels que les polysiloxanes et autres "silicones" sont actuellement bien connus. Par contre, très peu de travaux ont été effectués dans le domaine des polymères mixtes contenant dans la chaîne à la fois des atomes de silicium et d'autres fonctions organiques.

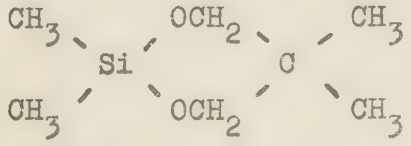
Notre travail a pour but de préparer des polymères de ce type, et plus précisément ceux contenant à la fois du silicium et des fonctions éther, répondant à la formule générale :



Seuls quelques chercheurs [14, 15] avaient obtenu des polymères de ce type comme sous produits de leurs réactions de condensation.

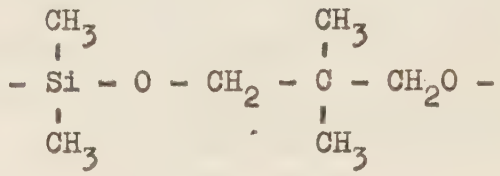
Nous avons tenté tout d'abord d'appliquer à la préparation de ces polymères la méthode de condensation interfaciale [29] qui avait permis d'obtenir des polyamides de très haut poids moléculaire. Il s'est révélé que cette méthode s'appliquait mal, pour diverses raisons, aux composés organosiliciés, et que d'une façon générale la condensation de dihalogénosilanes avec des composés dihydroxylés fournissait une forte proportion de dioxysilanes cycliques.

Il paraissait alors opportun de préparer des composés monomères cycliques particuliers et de les polymériser par ouverture du cycle. Notre choix s'est porté sur un monomère très symétrique, le (2,2 diméthyl propylène 1,3 dioxy) diméthylsilane :



préparé par condensation du néopentyl glycol (2.2 diméthyl 1,3 propane diol) et du diméthyldichlorosilane.

L'ouverture de ce cycle hexagonal est aisée, surtout par des catalyseurs anioniques et elle conduit à des polymères de motif monomère :



Notre étude a surtout porté sur l'emploi de trois catalyseurs principaux : le sodium, le siliconate de potassium et le naphtalène sodium.

C H A P I T R E I

CARACTERES GENERAUX DES COMPOSES SILICO-ORGANIQUES

La Chimie du silicium a eu un grand essor durant ces dernières années. Il existe des monographies très complètes sur les préparations et les propriétés des composés organosiliciques. Dans ce chapitre d'introduction, nous donnerons seulement quelques notions indispensables sur les propriétés des composés à liaison silicium. Pour des renseignements plus détaillés, on pourra consulter les monographies de ROCHOW (1), BAZANT (2), ANDRIANOV (3), KRESHKOV (4) SOKOLOV (5) EABORN (6) et d'autres.

Le silicium a une configuration tétraèdrique plus facilement déformable que celle du carbone.

L'affinité d'un électron de la dernière couche du silicium est seulement de 14 Kcal, ce qui montre qu'il a un certain caractère électropositif par rapport au carbone (21 Kcal) et à l'oxygène (71 Kcal). Le silicium a donc tendance à réagir avec les éléments électronégatifs.

Les liaisons Si-X ont un caractère plus ionique que les liaisons correspondantes du carbone. Par exemple l'ionisation de Si-O est de 50 % alors que celle de C-O n'est que de 23 %. Nous avons rassemblé dans le Tableau I les valeurs de l'électronégativité et le pourcentage de caractère ionique des liaisons Si-X.

TABLEAU I

Elément X	Electronégativité	Δ_{El}	% de caractère ionique de la liaison Si-X
Si	1,8	-	-
C	2,5	0,7	12
H	2,1	0,3	2
F	4,0	2,2	70
Cl	3,0	1,2	30
Br	2,8	1,0	22
O	3,5	1,7	50
N	3,0	1,2	30

Dans le tableau II sont données les énergies de liaison Si-X par comparaison avec les liaisons correspondantes du carbone et les distances interatomiques de ces liaisons.

TABLEAU II

Silicium	Distance interat. en Å	E Kcal/mole	Carbone	Distance interat. en Å	E Kcal/mole
Si-Si	1,90	53	C-Si	1,93	76
Si-C	1,93	76	C-C	1,54	82,6
Si-O	1,61	108	C-O	1,43	85,5
Si-H	1,54	76	C-H	1,14	98,7
Si-Cl	2,00	91	C-Cl	1,69-1,77	81

On peut remarquer que l'énergie de liaison de Si-Si et Si-C est plus faible que celle de C-C. Par contre, l'énergie de liaison de Si-O est beaucoup plus forte que celle de C-O.

L'énergie de liaison peut diminuer avec l'importance du groupe substituant ce qui ressort de l'examen du tableau III qui concerne la liaison Si-C.

TABLEAU III

liaison	E Kcal/mole	liaison	E Kcal/mole
Si-Me	75	Si-Bu(n)	52
Si-Et	62	Si-Bu(i)	52
Si-Pr(n)	57	Si-CH=CH_2	72

Il faut remarquer que l'énergie de liaison ne donne pas toujours une idée exacte de la solidité de la liaison, car les ruptures sont en général hétérolytiques. Il vaut mieux employer "l'énergie de liaison ionique", définie par :

$$\equiv Si - X \longrightarrow \equiv Si^{+} + X^{-}$$

L'énergie de liaison ionique est donnée dans le tableau IV.

TABLEAU IV

liaison	E ionique
Si-C	222,9
Si-H	249,8
Si-O	242,4
Si-F	237,4
Si-Cl	190,3

Du point de vue chimique, les liaisons Si-C sont intermédiaires entre celles des composés organiques et des composés organométalliques. Leur stabilité dépend beaucoup des conditions de réaction. Ces silanes tétrasubstitués sont les plus stables du point de vue thermique. Un halogène dans le radical organique peut modifier profondément les propriétés de la liaison Si-C et la rendre beaucoup plus fragile.

La liaison Si-O est très stable. Les polysiloxanes par oxydation à 200-300° donnent des aldéhydes , des acides ... par coupure de la liaison Si-C et des siloxanes plus ou moins pontés. La liaison Si-Si est peu solide en milieu basique. Une substitution par des radicaux phényle la stabilise,aussi les polyphénylsilanes sont-ils très stables.

La liaison Si-halogène est assez stable thermiquement. Son hydrolyse est très facile. La vitesse d'hydrolyse croît quand l'encombrement du radical décroît.

Les caractères principaux de ces propriétés se retrouvent dans le courant de l'étude des composés silicoorganiques que nous avons entreprise.

C H A P I T R E I I

NOMENCLATURE DES COMPOSES SILICO-ORGANIQUES

Dans ce chapitre nous décrirons en détail la nomenclature officiellement adoptée et donnerons un bref aperçu des autres nomenclatures fréquemment utilisées par les spécialistes.

A ses débuts, la Chimie du silicium a utilisé une nomenclature dérivée par analogie de celle des composés du carbone. KIPPING, en 1905, prit comme composé de base SiH_4, analogue au méthane, et l'appela "silicane". Ses dérivés furent dénommés d'après leurs groupes fonctionnels : $(C_2H_5)_2SiCl_2$ diéthyldichlorosilicane, $SiH_2(OH)_2$ silicanediol, SiH_3OH silicanol, SiH_3-SiH_3 silicoéthane. L'inconvénient de cette nomenclature résidait dans le fait que certaines dénominations ne correspondaient pas exactement aux fonctions présentes.

En Allemagne on utilisa la nomenclature de STOCK qui avait pour corps de base SiH_4 "monosilane" d'où le nom de disilane pour Si_2H_6, etc... Si des atomes de carbone étaient présents, on ajoutait à la dénomination du composé carboné le préfixe "silico". Ainsi $CH_3CH_2SiH_3$ s'appellait le "monosilicopropane". L'alternance Si-O se nommait "siloxane". Quand les groupes -O- et -OH étaient présents, on ajoutait "oxo" et "oxy". Les autres composés avaient une nomenclature analogue à celle des hydrocarbures. Exemple : SiH_4 disilène, SiH_2 disilyne, $-SiH_3$ monosilyle, etc...

Cette nomenclature fut simplifiée par SAUER et adoptée comme Nomenclature officielle [6, 7, 8]. Voici ses principales conventions :

1°)- on remplace "monosilane"par "silane";
2°)- au lieu de "silico" on écrit "sil";
3°)- les radicaux organiques sont nommés d'après les conventions de la nomenclature de Genève;
4°)- les composés ayant les formules suivantes sont appelés comme suit :

$H_3Si(NHSiH_2)_nNHSiH_3$: silazanes ;

$H_3Si(S\ SiH_2)_nS\ SiH_3$: silthiane

$H_3Si(O\ SiH_2)_nO\ SiH_3$: siloxane.

S'il y a des substituants, leur position est définie en numérotant les atomes de silicium de la chaîne principale.

4°)-Les noms suivants sont adoptés pour les radicaux :

H_3Si-	: silyl	H_3Si-O-	: siloxy
$H_2Si=$	: silylène	H_3Si-S-	: silylthio
$HSi\equiv$	: silylidyne	$H_3Si-NH-$	: silylamino
$H_3Si-SiH_2-$	: disilanyl	$H_3Si-O-SiH_2-$	: disiloxanyl
$-SiH_2-SiH_2-$	: disilanylène	$H_3Si-S-SiH_2-$	: disithianyl

5°)-Les composés cycliques ont le préfixe "cyclo" et une numérotation des atomes.

6°)-Certains réactifs contenant une fonction principale carbonée sont nommés d'après cette dernière fonction, le radical siliconé se rattachant à la fonction.

7°)-Quand un atome métallique est fixé directement sur le silicium, les composés sont nommés comme dérivés du métal.
Exemple : $(C_6H_5)_3SiLi$ (triphénylsilyl)lithium

8°)- De même, alors que $H_2Si=$ est le radical silylène, les composés SiH_2Cl_2, SiH_2O-, SiH_2NH- seront appelés le dichloro, oxo, amino silane, et non pas respectivement le chlorure, l'oxyde, l'amine de silylène.

Telles sont les principales conventions de cette nomenclature officielle.

Nous allons signaler maintenant les particularités des nomenclatures existant dans l'Ecole moderne russe qui a participé pour beaucoup dans le développement de la Chimie du silicium.

KRESHKOV [4] en 1950 proposa une nomenclature nouvelle qui présente un grand intérêt pratique, surtout dans le domaine des polysiloxanes. Dans son ensemble, elle reprend les dénominations de la nomenclature officielle :

1°)- Le composé de base est le silane SiH_4.

2°)- On numérote les atomes de silicium dans le chaîne principale.

3°)- Les fonctions alcool, aldéhyde, cétone, etc... se nomment par leurs suffixes correspondants "ol", "al", "one"...

4°)- Les chaînes ou cycles contenant le groupe $(SiO)_n$ sont les "siloxanes". Les siloxanes à poids moléculaire indéfini sont appelés d'après leurs radicaux mono-, di- ou trifonctionnels.

M : $R - \overset{R}{\underset{R}{Si}} - O(\frac{1}{2})$ D : $- O(\frac{1}{2}) - \overset{R}{\underset{R}{Si}} - O(\frac{1}{2})$

T : $- O(\frac{1}{2}) - \overset{R}{\underset{O(\frac{1}{2})}{Si}} - O(\frac{1}{2})$

Ainsi, $R_3SiO(SiR_2O)_nSiR_3$ sera MD_nM. Dans le cas d'un cycle on met "cyclo". Les symboles M, D, T simplifient beaucoup la nomenclature des polysiloxanes.

5°)- Lorsque les atomes de silicium sont reliés entre eux par des radicaux divalents (méthylènes, phénylènes...) on les appelle "silane méthylène", "silanephénylène"...

Exemple : $H_3Si-C_6H_4-SiH_2-C_6H_4-SiH_3$ (diphénylènetrisilane)

Les composés cycliques ont le préfixe "cyclo".

DOLGOV et VORONKOV, en 1952, ont donné une nouvelle nomenclature basée sur les conventions suivantes :

1°)- L'atome de silicium, qui a tous ses atomes d'hydrogène substitués par des radicaux identiques ou groupes fonctionnels, est noté "Si". Si on a des substituants différents, on numérote la position des substituants et de tous les atomes. Les groupes finaux ne contenant pas des atomes de silicium sont considérés comme substituants.

Exemple : $(CH_3)_3Si[CH_2Si(CH_3)_2]_4CH_2Cl$ (Si-undécaméthyl-9-chloro-méthyl pentasilméthylène

2°)- Les hydrocarbures siliciés type $R_3SiR'(SiR_2R')_nSiR_3$, sont appelés d'après l'hydrocarbure correspondant.

Exemple : $H_3Si(CH_2)_3SiH_3$ (disilpropane)

3°)- Pour les hétérochaînes, on admet les groupes suivants :

- O -	: oxa	- NH -	: aza	- S -	: thia
$-SiH_2-$	: sila	- BH -	: bora	$-CH_2-$	: méthano

4°)- Les autres conventions sont semblables à celles des nomenclatures précédentes.

ANDRIANOV et TOPCHIEV en 1953 (3) ont présenté une nomenclature dans laquelle ils divisent les composés en deux groupes :

- composés de bas poids moléculaire ;
- " " haut " "

1°)- Dans les composés de bas poids moléculaire, les conventions sont dans l'ensemble celles de la nomenclature officielle. Le groupe hydroxyle est nommé "hydroxy".

2°)- Dans les composés de haut poids moléculaire, la dénomination comprend le nom des groupes terminaux, les groupes atomiques dans la chaîne, les radicaux. On désigne le premier et le dernier atome des groupes finaux. L'atome de silicium est nommé "silane".

Exemples : $\left[(CH_3)_2SiO\right]_x$ (polydiméthylsiloxane)

$(CH_3)_3Si\left[NHSi(CH_3)_2\right]_xNHSi(CH_3)_2$: (1-x) hexaméthylpolydiméthyl aminosilane.

Dans ce travail nous avons utilisé le plus souvent possible les termes de la nomenclature officielle. Toutefois, dans quelques cas particuliers, nous avons adopté des termes pratiques d'autres nomenclatures.

C H A P I T R E III

PREPARATION ET ETUDE DE MONOMERES CYCLIQUES CONTENANT DU SILICIUM

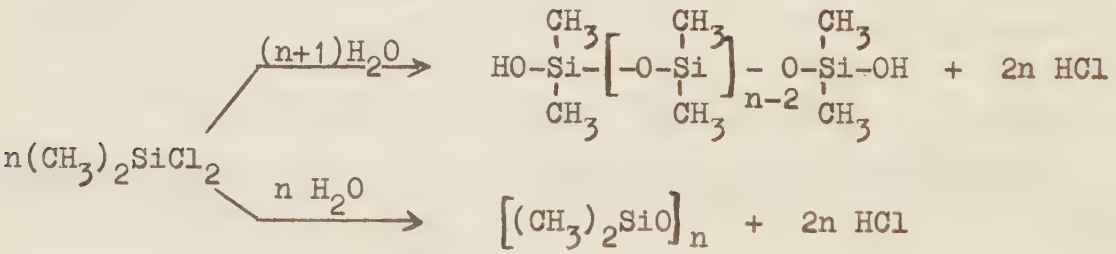
A/- PREPARATIONS ANTERIEURES

1°)- Obtention de cycles type siloxane :

Les siloxanes cycliques sont parmi les cycles siliciés ceux qui ont le plus été étudiés, tant du point de vue de leurs applications industrielles, que du point de vue théorique. Nous donnerons ici un bref aperçu de leurs préparations.

La préparation générale consiste à hydrolyser ou cohydrolyser des monomères mono, di ou trifonctionnels.

Par hydrolyse pure et simple de monomères difonctionnels, par exemple de dihalogénosilanes, il se forme à peu près en quantités égales des composés linéaires et cycliques :



PATNODE et WILCOCK (9) ont réussi à obtenir des cycles avec n variant de 3 à 9.

Les facteurs influençant la cyclisation sont les suivants :

a)- le milieu d'hydrolyse :

Les alcools, les éthers, l'acétone favorisent la cyclisation ; les solvants aromatiques sont au contraire moins favorables à la cyclisation. Les accepteurs d'acide chlorhydrique, tels que les alcalis, le carbonate de sodium, donnent des composés linéaires.

b)- Nature du radical :

Plus le radical est lourd, plus il y a de composés cycliques dans les produits d'hydrolyse. Ainsi l'hydrolyse du diméthyldichlorosilane donne 54 % de produits cycliques, alors que le méthylphényldichlorosilane en donne 72 %. Il faut noter que par hydrolyse de $(CH_3)_2SiCl_2$ on obtient dans les produits cycliques un fort pourcentage de tétramère, alors que par hydrolyse de $(C_2H_5)_2SiCl_2$ c'est le trimère qui se forme en majorité.

c)- La température :

La température ne semble pas avoir d'influence directe sur la cyclisation. Toutefois, on refroidit toujours au cours de la réaction pour éviter les réactions secondaires.

d)- Les groupes fonctionnels :

La tendance à la cyclisation augmente dans l'ordre suivant des groupes fonctionnels :

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Cl \;<\; -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OCOR \;<\; -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OR$$

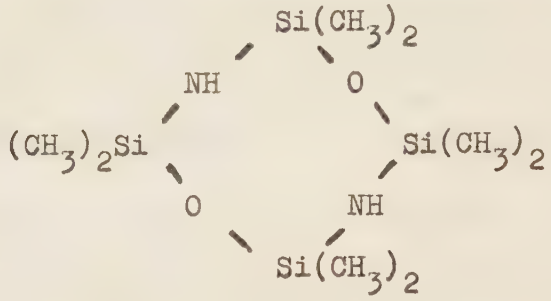
Ainsi le diméthyldiéthoxysilane donne par hydrolyse 100 % de produits cycliques, alors que comme nous l'avons vu, le diméthyldichlorosilane n'en donne que 54 %.

On a proposé [5] un schéma émulsionnel d'hydrolyse dont nous parlerons plus en détail dans le chapitre sur les polymères siloxanés.

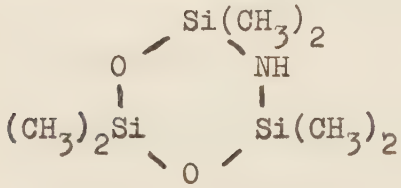
L'hydrolyse de composés tri ou tétrafonctionnels donne en général des siloxanes polymères tridimensionnels. On a pu également obtenir des cycles de structure plus ou moins compliquée [10, 11].

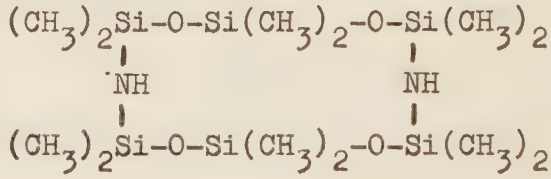
Différents composés cycliques intéressants ont pu être obtenus par cohydrolyse de deux monomères fonctionnels. Ainsi SOKOLOV [5] a préparé une série de tétramères cycliques par cohydrolyse de dialcoyldichlorosilanes et d'alcoyldichlorosilanes.

Notons enfin quelques hétérocyles à liaisons siloxanes obtenus par ammoniolyse [5] En faisant agir à -71° de l'ammoniac liquide sur le tétraméthyl 1,3 dichlorodisiloxane èn solution éthérée, on obtient au lieu du tétraméthyl 1,3 diaminedisiloxane attendu le cycle suivant:



On a de même obtenu les cycles à 6 atomes et à 12 atomes suivants :

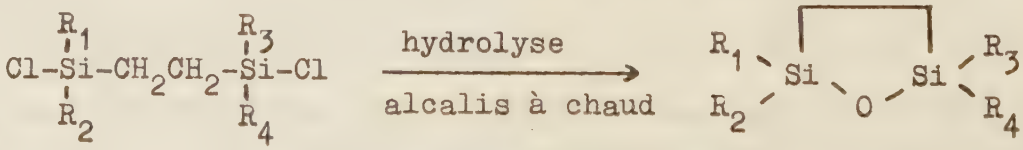




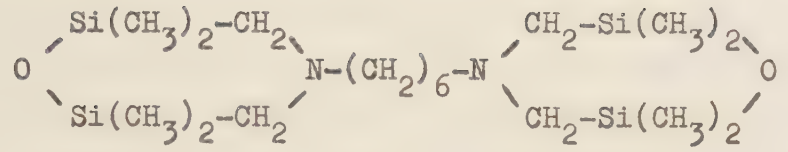
Nous avons déjà signalé que la nature du cycle dépendait du radical relié à l'atome de silicium. Ainsi par hydrolyse du $(CH_3)_2SiCl_2$ [9], on obtient parmi les produits cycliques 82 % de tétramère $\left[(CH_3)_2SiO\right]_4$ et 1 % seulement de trimère $\left[(CH_3)_2SiO\right]_3$. Si on pyrolyse la portion de polymères siloxanés obtenus dans cette opération, on obtient dans la portion cyclique 42 % de trimère et seulement 24 % de tétramère.

Le réarrangement thermique est une méthode très importante de préparation de différents siloxanes cycliques.

Signalons une préparation de siloxanes paraffiniques cycliques [12] par hydrolyse alcaline à chaud de dihalogénoéthylènedisilane :



Et également l'obtention par condensation de bis(chlorométhyl)tétraméthyldisiloxane et d'hexaméthylènediamine de cycles mixtes à fonction siloxane et amine [13].



2°)- Réactions des chlorosilanes avec des composés polyhydroxylés :

KRIEBLE et BURKHARD (14) ont étudié l'action directe du diméthyldichlorosilane sur différents glycols. On ajoute goutte à goutte le diméthyldichlorosilane à une quantité équimoléculaire du glycol, chauffé à 55° environ. On maintient quelque temps sous reflux léger, puis on neutralise l'acide chlorhydrique formé par de la triéthylamine et on distille sous pression réduite le composé obtenu. Il est plus favorable d'effectuer le reflux en ajoutant une petite quantité d'acide paratoluène sulfonique. On a ainsi réalisé la condensation du diméthyldichlorosilane avec l'éthylène glycol, le triméthylène glycol, le tétraméthylène et des polyoxyméthylènes glycols et obtenu une série de composés cycliques. Il est à noter que pour l'éthylène glycol et le triméthylène glycol on n'a pas pu obtenir le cycle simple. Dans le cas de l'éthylène glycol on obtient le dimère : $(Me_2Si\text{-}OCH_2CH_2O)_2$ (F° : 55), qui se transforme à la longue en huile polymère de degré de polymérisation 10 environ. Cette huile par chauffage se dépolymérise et redonne le dimère cristallin.

M. SPRUNG (15) a opéré de manière quelque peu différente. Il chauffait du diméthyldiéthoxysilane avec le glycol correspondant en présence de résines échangeuses d'ions acides telle l'Amberlite IRIOOH, ou d'acide paratoluènesulfonique. Après avoir recueilli la quantité d'éthanol, correspondant à la réaction de condensation, on distillait sous vide les produits de la réaction. La réaction n'est pas totale et on retrouve à la fin du glycol n'ayant pas réagi. Avec le propylène glycol on n'a pas pu s'arrêter au cycle simple et on a obtenu un mélange contenant du glycol et du polymère. Le triméthylène glycol a donné le composé cyclique correspondant : le diméthyl triméthylène dioxysilane. L'héxaméthylène glycol a fourni un liquide huileux lourd et du polymère

Utilisant le diméthyldichlorosilane, M. SPRUNG a effectué la condensation en milieu pyridinique. Une mole de diméthyldichlorosilane était ajoutée goutte à goutte à une solution refroidie et agitée de une mole de propylène glycol dans deux moles de pyridine. Après l'addition, le chlorhydrate est filtré, lavé à l'éther et on distille les produits de la réaction sous pression réduite. Le propylène glycol donne un produit, qui serait probablement le dimère et qui se polymérise très vite à température ordinaire en formant un polymère huileux. L'isobutylène glycol donne le produit cyclique attendu : le diméthyl (isobutylènedioxy) silane.

VORONKOV [16], partant de diacétyl dialcoylsilanes, a obtenu par action directe avec les glycols à température ordinaire une série de composés cycliques intéressants. En particulier, il a isolé le dimère avec le propylène glycol $(Me_2SiOCH_2CH(Me)O-)_2$; E° = 160-162,5° n_D^{20} = 1,4300. Il a également préparé à partir des glycols suivants : le 1 méthyl 1-3 propanediol, le tétraméthylène glycol, le pentaméthylèneglycol, l'hexaméthylène glycol, leurs dérivés cycliques correspondants par condensation avec le diméthyl ou le diéthyl diacéthylsilane. Les rendements varient de 45 à 70 %.

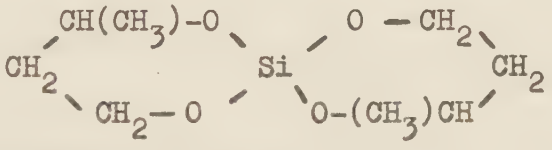
JACOVIC [17, 18, 19] a étudié l'action des alkylchlorosilanes sur les dihydroxybenzènes. Opérant avec ou sans solvant et différents catalyseurs, il a obtenu les dérivés substitués ou des polymères. Ainsi, le pyrocatéchol donne avec le diméthyldichlorosilane le composé cyclique $C_6H_4O_2Si(CH_3)_2$; E°_{15mn} = 108°. Par contre, les méta et para dihydroxy-benzène conduisent à des polymères huileux ou solides suivant les conditions opératoires.

CALAS et NICOU [20] opérant avec ou sans solvant, en présence de pyridine ou triéthylamine, et à différentes températures, ont étudié les effets stériques dans la condensation de composés α dihydroxylés avec les dérivés dichlorosiliciés. Les conditions opératoires n'ont pas d'influence sur la nature du produit de la réaction. En particulier ils se sont intéressés à la possibilité de formation de cycles monomères et dimères.

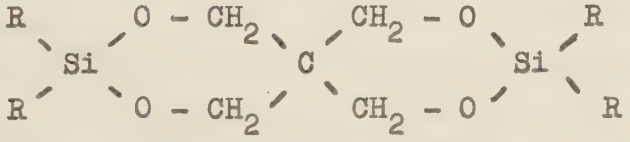
Le produit de condensation monomère est possible si le cycle a une

conformation gauche non tendue. C'est le cas des cycles hexagonaux par exemple. Le dimère est possible si l'atome de silicium étant substitué par deux groupes méthyle, l'un des substituants au moins des atomes de carbone fonctionnels est un hydrogène ou bien si les atomes de carbone fonctionnels étant tertiaires, l'un des substituants du silicium est un hydrogène. Ainsi, le pyrocatéchol et le cyclohexanediol 1-2 trans donnent des dimères avec le diméthyldichlorosilane. Par contre, les pinacols tels que les dihydroxy 1,1'-tétraméthyl 1,1', dicyclopentyl 1,1' et le dicyclohexyle 1,1' ne forment que les produits de condensation monomère. Si on utilise le monométhyldichlorosilane, on peut alors avec les mêmes pinacols obtenir des produits de condensation dimère. La condensation du diméthyldichlorosilane avec les glycols β, γ, δ, ε ne donne que des hétérocycles monomères à 6, 7, 8 et 9 chaînons.

Notons qu'en utilisant des composés tétrafonctionnels, VORONKOV [16,21] a pu obtenir des composés du type spiro. Ainsi, le tétracétylsilane, condensé avec le 1 méthyl 1,3 propanediol, donne avec un rendement de 85 % le composé spiro :



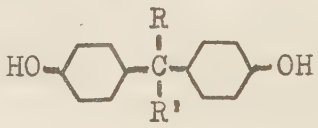
tandis que le diacétyldialcoylsilane, condensé avec le pentaérythrol, donne le composé spiro :



La condensation des glycols est également possible avec les halogénoalcoyl halogénosilanes. ANDRIANOV [22], par action du glycol et du sodium à 50° sur le chlorométhyldiméthyl chlorosilane, a obtenu le composé cyclique suivant : $(CH_3)_2\underline{Si-CH_2OCH_2CH_2O}$, contenant simultanément dans le cycle la liaison Si-C et la liaison Si-O.

KNOTH [23] a pu préparer des composés cycliques du type $R_2Si-(CH_2)_n-O$

EGLI [24], enfin, a effectué la condensation du diméthyl, diéthyl, diphényldichlorosilane avec de nombreux composés dihydroxylés. L'opération s'effectuait dans un solvant éther/dioxanne en présence de traces de pyridine comme catalyseur et de l'ammoniac comme accepteur d'acide chlorhydrique. Les glycols utilisés étaient les polyméthylène glycols $HO-(CH_2)_n-OH$ (n=2 à 5), le butène et le butynediol, les di et triéthylène glycol, le pinacol et phényl glycol. Une autre série homologue de composés renfermant des hydroxyles sur les noyaux aromatiques a été étudiée. Les composés dihydroxylés suivants ont été utilisés : l'hydroquinone, le p,p' biphénol, les dérivés de la série du 4,4' dioxydiphénylméthane :



avec R ou R'= H, CH_3, C_2H_5 ...

Les produits obtenus furent des polymères huileux ou cristallins de composition mal définie. Nous en reparlerons dans le chapitre de la polycondensation.

B/- PREPARATION DE NOUVEAUX MONOMERES.

1°)- Condensation du diméthyldichlorosilane avec l'éthylène glycol, le propylène glycol et le diphénylolpropane.

Quand nous avions effectué nos premiers essais de polycondensation interfaciale, notre intention avait été de préparer des polymères de plus haut poids moléculaire que ceux obtenu dans leurs réactions de condensation par KRIEBLE et BURKHARD [14], SPRUNG [15] et EGLI [24]. Le principe de la polycondensation interfaciale sera décrit plus en détail dans le chapitre IV. L'opération est basée sur une réaction à l'interface d'un dérivé dihalogéné dissous dans une phase inerte et d'un dérivé dihydroxylé dissous dans une phase polaire. Nous avons employé comme phase inerte l'éther de pétrole ou l'heptane et comme phase polaire le diméthylformamide ou l'acétonitrile. Si la phase polaire était de l'eau, il n'y avait pas de réaction d'estérification, mais une hydrolyse du silane dihalogéné conduisant à des

siloxanes cycliques tétramère ou octamère, ou à des élastomères siloxanés.

Dans le cas des autres solvants polaires, nous avons surtout obtenu des monomères cycliques par condensation, c'est pourquoi nous placerons la description de ces expériences dans le chapitre de préparation de monomères.

Nous décrivons dans ce qui suit les résultats des condensations dans le système de solvants éther de pétrole/diméthyl formamide.

a)- Condensation avec l'éthylène glycol :

Lorsque l'on verse goutte à goutte une solution de diméthyldichlorosilane dans de l'éther de pétrole, dans une solution de glycol dans le diméthylformamide, contenant de la triéthylamine, on obtient les produits de condensation suivants :

- 15 % du dimère du diméthylène dioxysilane ($E_{3à5}$ = 40-50°)
- 20 à 25 % de produits huileux, renfermant en général de l'azoté, indistillablespar les moyens usuels et dont le poids moléculaire approché varie de 600 à 900.

Si on utilise l'heptane au lieu de l'éther de pétrole, on obtient un peu plus de produits huileux. Les caractéristiques de ces produits sont données dans le tableau V.

b)- Condensation avec le propylène glycol :

En opérant dans les mêmes conditions avec le propylène glycol (1-2 propane diol) on a obtenu des produits liquides de différents poids moléculaires, contenant toujours de l'azote comme impureté. Les caractéristiques de ces produits sont données dans le tableau VI.

Dans les deux cas nous obtenons donc une forte proportion d'huiles polymères, souillées par le solvant ou les produits de décomposition du solvant azoté. Les produits que nous avons ainsi préparés sont tout à fait analogues à ceux de KRIEBLE et de SPRUNG. Nous avons

TABLEAU V

Condensation du diméthyldichlorisilane et du glycol

Motif monomère : $\left[(CH_3)_2SiOCH_2CH_2O-\right]$ PM = 118 ; Si% = 23,7 ; C% = 40,6 ; H% = 8,5

Solvants	Produits	E°,F°C	Rend.^{t} %	Si %	C %	H %	N %	P.M.	n_D^{20}	Observations
Eau/EP	Siloxanes									
DMF/EP	EP Fr. crist.		15	22,3	39,9	8,5				cristaux → huile
	EP Pol. huil.		20-25	25,2	39,9	8,6	2,4	600-900		
DMF/Hept.	Hep Fr. crist.		15	22,9	39,9	8,5			n=1,432	cristaux → huile
	Hep Pol. huil.		30	22,5	39,8	8,6	2,5		n=1,428	
ACN/Hept.	Hep Fr. crist.	30°/4mm								
	Hep Pol. huil.		10	24,7	40,1	8,7	6,6		n=1,431	
	ACN huile	105°/7mm	8	20,3	41,4	9,6	5,1	250-260	n=1,419	

TABLEAU VI

Condensation du diméthyldichlorosilane et du propylène glycol

Motif monomère : $\left[(CH_3)_2\ SiOCH_2CH(CH_3)O-\right]$ PM = 132 ; Si% = 21,3 ; C% = 45,4 ; H% = 9,1

DMF/Hept.	liquide	50°/15mm	10-15	20,1	43,7	8,9			n=1,431	
	huile		30	21,8	43,7	8,9		450-460	n=1,430	
DMF/EP	liquide	22°/4mm	16	21,8	45,0	9,6	4,7	320-360	n=1,431	
	huile		13	23,8	40,6	8,8	7,6	850	n=1,425	

trouvé un dimère cyclique avec le glycol qui avait pour indice n_D^{20} = 1,432 et qui se polymérisait en une huile de poids moléculaire 900 environ. KRIEBLE et BURKHARD avaient trouvé n_D^{20}= 1,438 et un poids moléculaire de 1.164. Le propylène glycol nous a donné un liquide passant à 50°/15 mm d'indice n_D^{20}= 1,431 qui se modifiait à la longue en formant un polymère huileux de poids moléculaire 350-360, et d'autre part une huile impure indistillable d'indice n = 1,425 à 1,430 et de poids moléculaire variant de 450 à 850. SPRUNG observait un liquide distillant à 75°/39 mm d'indice n_D^{20}= 1,432 et qui donnait un polymère huileux de poids moléculaire 965.

Nos résultats avec l'acétonitrile comme solvant polaire au lieu du diméthylformamide ont été tout à fait comparables.

Nous avons également opéré en présence d'un excès de diméthyldichlorosilane en prenant les proportions suivantes : $\frac{Me_2SiCl_2}{HOCH_2CH(CH_3)OH} = \frac{3}{2}$ Dans ce cas on obtient des polymères huileux chlorés d'indice n_D^{20}= 1,427 et contenant de 2,5 à 6 % de chlore. Ces polymères perdent à la longue une partie de leur chlore. Aucune étude particulière de ces polymères n'a été faite.

Un essai de copolycondensation du glycol et du propylène glycol en quantités équimoléculaires avec le diméthyldichlorosilane a été tenté. On a obtenu des produits intermédiaires en composition entre le dérivé de l'éthylène glycol et du propylène glycol.

c)- Condensation avec le diphénylol propane (4,4' dioxydiphényl 2,2 propane) :

A notre connaissance, la seule condensation effectuée entre le diphénylolpropane et les halogénosilanes a été l'oeuvre de R. EGLI [24] qui a opéré en milieu éthéré, en présence de pyridine comme catalyseur et d'ammoniac comme accepteur d'acide chlorhydrique. EGLI obtint un produit dur, cassant, fondant à 60°. En opérant à -10°, sans pyridine, il a isolé un produit cristallin fondant à 80° et de masse moléculaire 909. Nous signalerons plus loin, dans le chapitre polycondensation interfaciale, les particularités de la méthode utilisée par EGLI.

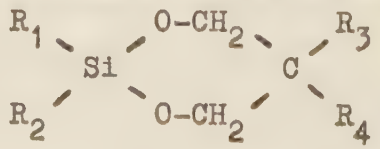
Nous avons adopté le même mode opératoire que celui utilisé dans le cas de l'éthylène glycol et du propylène glycol, c'est-à-dire un milieu biphasé (diméthylformamide/éther de pétrole) et en présence de triéthylamine. Les caractéristiques des produits obtenus sont données dans le tableau VII.

Le produit final étant solide, il a été difficile de le séparer du chlorhydrate d'amine formé. Aussi, dans une seconde expérimance, nous avons repris le mélange chlorhydrate-produits de réaction par de l'eau, et ensuite après dissolution en chlorhydrate, nous avons séché le produit final qui a été analysé.

Finalement nous avons obtenu des produits de condensation du diméthyldichlorosilane avec le diphénylolpropane, mais leur composition différait quelque peu de celle d'une condensation équimoléculaire. Ces produits sont blancs, bien cristallisés, durs et cassants. Certains, à faible taux de silicium, semblent se décomposer par chauffage. La cryométrie dans le benzène se heurte à des difficultés. L'un des produits a une masse moléculaire d'environ 1.600.

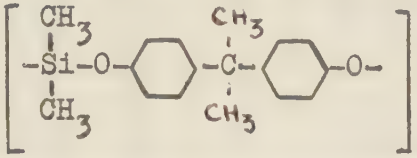
2°)- Condensation des dialcoyl et diaryldichlorosilanes avec les homologues du 1-3 propane diol :

Après avoir étudié la condensation du diméthyldichlorosilane avec l'éthylène glycol et le propylène glycol, nous avons constaté à la suite de KRIEBLE et BRUKHARD (14), SPRUNG (15) VORONKOV (16), qu'il n'était pas possible d'obtenir de dérivé cyclique monomère avec ces produits. Lorsqu'il y avait formation de cycle, il s'agissait d'un cycle du dimère du produit de condensation. Par contre, la formation de cycle est beaucoup plus aisée en opérant avec des glycols contenant un nombre supérieur d'atomes de carbone dans la chaîne, Il nous a paru particulièrement intéressant de préparer des cycles à six atomes dont le squelette est du type :



T A B L E A U VII

Condensation du diméthyldichlorosilane et du diphénylolpropane

Motif monomère :  PM = 284 ; Si% = 9,86 ; C% = 71,8 ; H% = 8,45

Solvants	Produits	E°. F°	Rend.t %	Si %	C %	H %	N %	P. M.	Remarques
DMF/DP	EP visqueux	-	37	6,0	70,4	7,3	1,6	-	
	EP cristaux	164-167	6	6,9	68,1	7,7	3,7	~1.600	
DMF/EP	EP visqueux	-	15	3,5	75,8	7,3	1,5	-	se décompose à chaud
	EP cristaux collants	125-150	13	8,5	68,1	7,3	2,2	-	

Nous avions là en effet la possibilité d'obtenir des produits symétriques et dissymétriques présentant des caractères particuliers.

Le cycle dérivé du 1-3 propanediol n'avait pu être formé directement à partir du diméthyldichlorosilane par KRIEBLE et BURKHARD (14), mais SPRUNG (19) avait pu l'obtenir par condensation du diméthyl diéthoxysilane avec le 1-3 propanediol sur résine échangeuse d'ion. VORONKOV (16) a obtenu un composé cyclique à partir du 1 méthyl 1-3 propanediol par condensation avec le diméthyl diacétylsilane.

Nous avons condensé les2-2 diméthyl, 2-2 diéthyl, 2-méthyl 2 propyl, 2 éthyl 2 butyl, 2-2 diméthylène 1-3 propanediols avec les diméthyl, diéthyl et diphényldichlorosilanes (25).

Produits de départ

Les diols de la série du 1-3 propane diol nous ont été fournis par la Société Kodak Pathé. Ils étaient recristallisés dans le benzène. Le 2-2 diméthylène 1-3 propanediol (ou cyclopropane diméthanol 1,1) a été préparé par débromuration de la dibromhydrine du pentaérythritol par le zinc en solution éthanolique (63). Les diméthyl, diéthyl, diphényl dichlorosilanes étaient rectifiés sur colonne à dix plateaux avant la réaction. Les autres réactifs, benzène, triéthylamine, pyridine étaient distillés avant usage.

a)- Méthodes de préparation :

Nous avons utilisé trois méthodes générales de préparation.

1)-Condensation interfaciale :

Cette méthode est analysée dans le chapitre suivant.

2)- Condensation en solution dans la triéthylamine ou dans la pyridine:

On verse goutte à goutte le dialcoyl ou le diaryldichlorosilane dans une solution équimoléculaire refroidie (5 à 10°) et agitée du diol dans la triéthylamine ou dans la pyridine, en opérant sous atmosphère d'azote. Pour éviter les phénomènes de rétention des produits de réaction par le chlorhydrate de triéthyl

amine formé, nous ajoutions généralement 8 à 10 fois la quantité en moles de triéthylamine par rapport aux monomères de départ. A la fin de la réaction, le chlorhydrate est filtré et lavé à l'éther anhydre. L'éther et le solvant sont chassés et le produit de la réaction est distillé sous pression réduite. Les rendements varient de 45 à 75 % suivant les produits.

3)- Condensation en solution benzénique :

Cette méthode a surtout été utilisée pour des opérations portant sur de grands volumes ; la manipulation dans du benzène étant alors plus aisée et plus indiquée que dans la triéthylamine.

On dissout 0,8 mole de diol dans 300 ml de triéthylamine environ, puis on ajoute 900 à 1.000 ml de benzène sec. Les diols ne sont pas très solubles en effet à froid dans le benzène, et il est préférable de les dissoudre d'abord dans la triéthylamine dans laquelle ils sont très solubles. A cette solution benzénique refroidie et agitée, nous ajoutons goutte à goutte la quantité équimoléculaire du dihalogénosilane choisi. L'addition est effectuée sous azote et dure environ une heure. A la fin, on laisse progressivement les produits de réaction se réchauffer, puis on chauffe à reflux pendant deux ou trois heures. La solution jaune contenant une bouillie de chlorhydrate est filtrée. On lave plusieurs fois le chlorhydrate au benzène. On chasse le benzène par distillation. On fractionne ensuite les produits de réaction par distillation sur colonne à bande tournante. Les rendements en produits cycliques sont un peu inférieurs à ceux obtenus en opérant en solution de triéthylamine. Comme nous l'avions vu, les solvants aromatiques ne favorisent pas la cyclisation ; ce résultat est donc normal.

b)- Propriétés :

Les propriétés physiques de ces composés sont données dans les tableaux VIII, IX et X. Les poids moléculaires de plusieurs de ces produits ont été déterminés par cryométrie dans le benzène. Leur nature cyclique a été confirmée par spectrographie infra-rouge. Dans aucun des cas nous n'avons trouvé de bandes caractéristiques de groupements hydroxylés.

TABLEAU VIII

Condensations avec le diméthyldichlorosilane

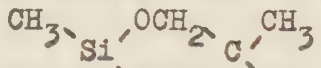
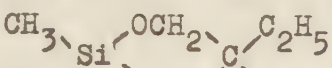
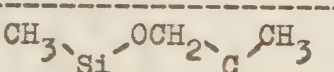
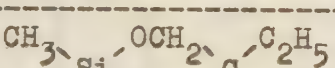
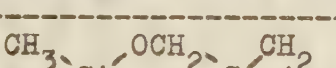
Produit de la condensation	E (°C / mm)	n_D^{20}	Si %		C %		H %		P. M.	
			calc.	trouvé	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(I)  (2,2 diméthylpropylène 1,3 dioxy)diméthylsilane	58°/30 mm	1,4170	17,5	17,0	52,5	52,0	10,0	10,3	160	156
(II)  (2,2 diéthylpropylène 1,3 dioxy)diméthylsilane	45°/3 mm	1,4340	14,9	14,7	57,5	57,5	10,6	10,9	-	-
(III)  (2 méthyl 2 propylpropylène 1,3 dioxy) -diméthylsilane	37-39°/2mm	1,4290	14,9	14,8	57,5	57,5	10,6	10,8	-	-
(IV)  (2 éthyl 2 butylpropylène 1,3 dioxy) -diméthylsilane	72-73,5°/4mm	1,4386	12,7	12,8	60,0	61,5	10,9	11,3	220	203
(V)  (2,2 diméthylènepropylène 1,3 dioxy) diméthylsilane	55°/11,5 mm	1,4370	17,7	-	53,2	53,4	8,86	9,0	158	156

TABLEAU IX

Condensations avec le diéthyldichlorosilane

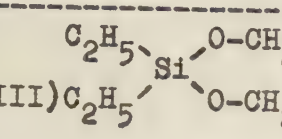
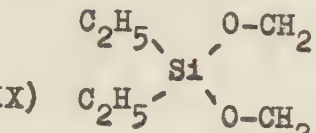
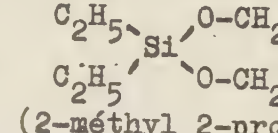
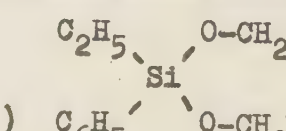
Produit de la condensation	E (°C/mm)	n_D^{20}	Si %		C %		H %		P. M.	
			calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(VIII)  (2,2-diméthylpropylène 1,3 dioxy)diéthylsilane	42-43/3	1,4332	14,9	13,8	57,5	57,8	10,6	10,9	-	-
(IX)  (2,2-diéthylpropylène 1,3 dioxy) diéthylsilane	72-74/4	1,4445	13,0	12,8	61,1	61,4	11,1	11,6	-	-
(X)  (2-méthyl 2-propylpropylène-1,3dioxy)diéthylsilane	64-66/4	1,4406	13,0	12,7	61,1	61,1	11,1	11,7	-	-

TABLEAU XII

Condensation avec le diphényldichlorosilane

(XI)  (2,2-diméthylpropylène 1,3 dioxy) diphénylsilane	E : 149-150,5/2,5 mm F : 63-64°	9,9	10,2	71,8	71,2	8,5	8,2	284	276-292

La plupart des composés cycliques obtenus sont des liquides incolores, assez mobiles, à odeur agréable rappelant un peu celle du camphre.

Comme il était prévisible, les points d'ébullition des produits croissent en fonction du nombre d'atomes de carbone des substituants. Les composés symétriques ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des produits dissymétriques. Ainsi le composé (II) diéthylé sur le carbone bout plus haut que le composé (III) méthylé propylé qui a la même composition pondérale. L'indice de réfraction des composés symétriques est aussi plus élevé.

Notons que les produits (II) et (VIII), de même composition pondérale, mais dont les substituants sur le carbone et le silicium sont inversés ont des propriétés semblables.

Le composé (V) qui porte un substituant cyclopropane a son point d'ébullition intermédiaire entre ceux du composé (II) diméthylé et du (IV) éthylé butylé. Il a été obtenu à partir du 2,2 diméthylène 1-3 propanediol (ou cyclopropane 1,1 diméthanol) dont la préparation a déjà été décrite [63].

Nous consacrerons un chapitre spécial à l'étude infra-rouge de ces composés.

C H A P I T R E IV

POLYMERES OBTENUS PAR POLYCONDENSATION

1°)- Polycondensation de différents dérivés difonctionnels avec les silanes :

Un certain nombre d'essais antérieurs d'obtention de polymères par polycondensation ont été tentés. Nous allons les classer en nous basant sur le produit silicié de départ.

a)- A partir d'esters et d'alcoxysilanes :

HENGLEIN [26] a obtenu un polyméthylsilylformol par condensation du diméthyldiéthoxysilane avec le diacétate de méthylène glycol en présence de méthylate de sodium :

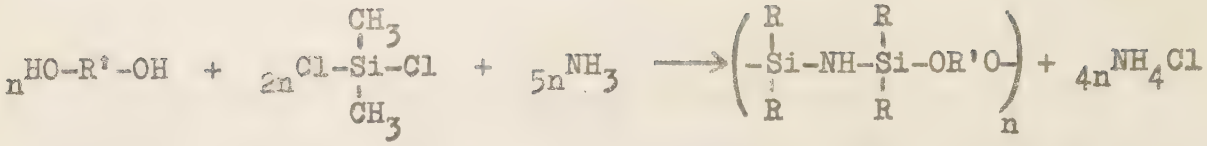
$$n\ EtO\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{Si}\text{-}OEt + n\ CH_3COOCH_2OCOCH_3 \longrightarrow (-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{Si}\text{-}OCH_2O-)_n + 2n\ CH_3COOEt$$

MARTIN [27] a préparé un condensat de haut poids moléculaire en faisant réagir le diméthyldiacétoxysilane sur le 2,6 bis (hydroxy méthyl)4 méthyl anisol.

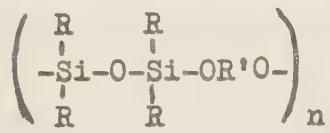
Rappelons que KRIEBLE et BURKHARD [14] et SPRUNG [15] avaient obtenu des polymères de bas poids moléculaire par condensation d'alcoxysilanes avec des diols en présence de catalyseur.

b)- A partir d'halogénosilanes :

KRIEBLE et BURKHARD [14] ont formé par condensation d'halogénosilanes des composés cycliques. On a le plus souvent proposé comme accepteurs d'acide desbases azotées. EGLI [24] a opéré par condensation en solution éthérée en présence de pyridine, comme catalyseur et d'ammoniac comme accepteur d'acide. Le principe de la réaction est le suivant :

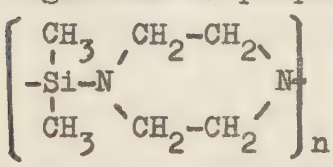


La liaison silazane est par la suite hydrolysée et donne des groupements silanols qui se condensent entre eux : on aboutit au polymère :



Ces polymères sont soit solides, soit huileux et en général de composition mal définie. EGLI en a préparé de très variés, que nous avons déjà énumérés dans le chapitre de préparation de cycles siliciés.

Signalons la préparation par BREED [28] de polymères du type :



par condensation en solution éthérée de diméthyldichlorosilane et de pipérazine.

2°)- Principes généraux de la polycondensation interfaciale :

En 1959, une équipe de chercheurs de la Dupont de Nemours a publié [29] une étude très détaillée sur la préparation par polycondensation interfaciale de polyamides, polyurées, polyesters, polyuréthannes, etc... possédant des propriétés remarquables. Rappelons très brièvement les principes de ce type de réaction. On opère en milieu biphasé. L'une des phases (solvant non miscible à l'eau) contient le chlorure de diacide ou le composé fonctionnel adéquat, l'autre phase (aqueuse) contient la diamine (dans le cas des polyamides) et l'accepteur d'acide. La formation du polymère a lieu à l'interface. Le rôle du solvant est important : il affecte la répartition des réactifs, leur diffusion entre les phases, la vitesse de réaction, la solubilité, le gonflement, la perméabilité du polymère en croissance.

Il y a une concentration optimum des réactifs. L'intérêt de la méthode réside dans le fait qu'il est possible, au contraire de la polyconden-

sation en masse, d'utiliser des réactifs assez impurs. De plus, il n'est pas utile d'équilibrer très soigneusement les proportions de réactifs. On peut tolérer un large excès de l'un des composants sans limiter le poids moléculaire. La réaction quantitative n'est pas nécessaire et il est possible de se limiter à des rendements faibles.

Le polymère se forme dans la phase organique, la phase aqueuse servant de milieu solvant à la diamine (le réactif de la phase aqueuse) et à l'accepteur d'acide ; elle sert également à enlever le sous-produit de la zone de polymérisation. La diffusion des réactifs règle la marche de la polycondensation. Par réaction secondaire, on peut avoir hydrolyse de chlorure d'acide, surtout si ce dernier est à courte chaîne.

La polycondensation interfaciale a également permis de préparer des copolymères ordonnés.

3°)- Polycondensation interfaciale de dialcoyl(diaryl)dihalogénosilanes avec le 2,2 diméthyl 1,3 propanediol :

Il nous a semblé intéressant d'essayer d'obtenir des polymères siliciés de haut poids moléculaire par la méthode de polycondensation interfaciale. Nous avons donc associé un certain nombre de couples de solvants polaires et inertes dans lesquels nous avons dissous les composés fonctionnels correspondants.

Parmi les solvants polaires, nous avons utilisé : l'eau, le diméthylformamide (DMF), le nitrométhane (NM), l'acétonitrile (ACN), le diméthylsulfoxyde (DMS).

Les solvants inertes suivants leur furent associés : l'éther de pétrole (EP), l'heptane (Hept.) et le benzène (BzH). L'halogénosilane était dissous dans la phase organique, tandis que l'accepteur d'acide (la triéthylamine dans la plupart des cas) et le diol étaient dissous dans la phase polaire.

Les essais avec l'eau comme phase polaire n'ont donné que des polymères siloxanés , résultant de l'hydrolyse du diméthyldichlorosilane. Nous

avons ensuite utilisé des solvants polaires ne réagissant pas sur les halogénosilanes et permettant ainsi la réaction de condensation. En ce qui concerne les solvants inertes, nous n'avons noté pratiquement aucune différence entre l'éther de pétrole, l'heptane et le benzène. L'accepteur d'acide était le plus souvent de la triéthylamine ; la pyridine donnant des réactions plus complexes. Des essais ont eu pour but d'éliminer l'acide chlorhydrique par du carbonate de sodium ou par barbotage d'azote, mais les résultats furent très peu encourageants. L'ammoniac n'a pas été utilisé, car il donne des réactions secondaires [24].

a)- Condensation du diméthyldichlorosilane avec le néopentylglycol (2,2 diméthyl 1,3 propanediol).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, d'une entrée d'azote, d'un thermomètre et d'un agitateur, est placée une solution du néopentyl glycol et de triéthylamine dans le solvant polaire choisi. Sur cette solution, on verse goutte à goutte, une solution de diméthyldichlorosilane dans de l'éther de pétrole. Le ballon est refroidi par de la glace pour maintenir la température à 5-10° environ, et on réalise une agitation vigoureuse. A la fin de la réaction, on filtre le chlorhydrate de triéthylamine et distille séparément les deux phases.

Dans l'ensemble de nos expériences les trois produits principaux suivants ont été séparés :

- Un liquide distillant à 45°/10mm d'odeur agréable, n_D^{20}= 1,422-1,424 et de poids moléculaire 160-184.
- des cristaux blancs de point de fusion 102-106°, et de poids moléculaire 310-320.
- des huiles lourdes colorées ou non, d'indice n_D^{20} = 1,432-1,433, de poids moléculaire variant de 700 à 1.500 (cryoscopie dans le benzène et camphre).

Les proportions et les répartitions dans les phases variaient suivant les solvants employés (tableau XI).

T A B L E A U XI

Condensation du diméthyldichlorosilane avec le néopentyl glycol

Motif monomère : $\left[-\mathrm{Si}(\mathrm{CH_3})_2-\mathrm{OCH_2}-\mathrm{C}(\mathrm{CH_3})_2-\mathrm{CH_2O} \right]_x$ PM = 160 ; Si = 17,5 % ; C = 52,5 % ; H = 100 %

Solvants	Produits	E°, F°	Rend.t %	% Si	% C	% H	% N	P.M.	n_D^{20}
DMF/EP (36)	EP liquide	45°/10mm	11,3	17,4	50,8	10,0	0	-	1,418
	EP cristaux	102-106°	8,0	17,4	50,6	10,0	0	310-320	-
	EP huile	-	2,4	17,5	50,8	9,6	3,0	(camphre)	-
ACN/EP (38)	EP cristaux	99-105°	4,4	15,9	52,6	10,5	1,9	-	-
	EP solide	-	4,4	-	-	-	-	-	-
	ACN liquide	35°/4mm	8,3	16,7	52,4	10,4	0	168-184 (cyclo-hexane)	1,4235
	ACN solide	82-100°	2,7	2,6	55,7	11,2	0,9		-
NM/EP (39)	EP liq. → liq.visq.	27°/10mm	10	17,1	51,2	9,73	4,02	-	1,433
	EP cristaux	99-108°	6,5	17,8	53,1	10,2	5,2	-	-
	EP huile	-	2	22,9	-	-	-	-	-
DMS/EP (40)	EP liquide	30°/9mm	17	18,1	47,2	9,99	4,7→0	157-161 (cyclo-hexane)	1,422
	EP cristaux	-	5	17,2	52,2	10,2	6,7		-
	EP huile	-	21,5	17,7	49,95	9,8	6,0		1,432

Comme on peut le voir, dans de nombreux cas, les produits obtenus étaient impurs, car on de disposait pas de moyens de distillation suffisamment efficaces. De plus il y a répartition des produits de la réaction entre les deux phases, ce qui n'avait pas lieu dans la polycondensation interfaciale utilisant de l'eau, où le polymère se formait exclusivement dans la phase organique inerte. Cependant les produits obtenus correspondent bien à la condensation attendue : il se forme en majorité un monomère cyclique, dont la formule est attestée par la cryoscopie, l'analyse élémentaire et l'étude du spectre infra-rouge. L'huile polymère de bas poids moléculaire, impure, n'a pas été étudiée plus en détail.

b)- Condensation du diéthyldichlosilane avec le néopentyl glycol :

Le principe des opérations est le même qu'avec le diéthyldichlorosilane. On obtient les produits suivants :

- un produit liquide mobile ; E = 26-27°/3mm, devenant visqueux très rapidement.
- un liquide mobile incolore d'odeur agréable, passant à 46-48°/3,5mm. n_D^{20} = 1,436 ; poids moléculaire 180-200, qui peut se transformer à la longue en un produit plus visqueux de poids moléculaire 250-260; n_D^{20} = 1,446.
- un liquide mobile passant à 87-91°/5mm ; n_D^{20} = 1,439, et de poids moléculaire 395-430.
- une huile plus épaisse de poids moléculaire 490 à 520.

Les détails des proportions et propriétés obtenues sont donnés dans le tableau XII.

Nous obtenons encore une assez forte proportion de monomère cyclique.

c)- Condensation du diphényldichlorosilane avec le néopentyl glycol :

Nous avons utilisé la même technique opératoire que précédemment, toutefois, une difficulté s'est présentée : les produits de la réaction étant solides, ils se trouvent englobés dans le

T A B L E A U XII

Condensation du diéthyldichlorosilane avec le néopentyl glycol

Motif monomère : $\left[-\mathrm{Si}(C_2H_5)_2-OCH_2-C(CH_3)_2-CH_2O- \right]$ PM = 188 ; % Si = 14,9 ; % C = 57,5 ; % H = 10,6

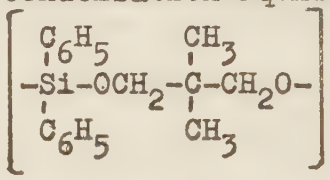
Solvants	Produits	E°	Rend.t %	% Si	% C	% H	P. M.	n_D^{20}
NM/EP (47)	liq. → liq. visq.	26/3mm	20	13,8	57,0	10,4	290-295	→ 1,445
	liq. → liq. + visq.	46-47/ 3,5mm	17	13,6	57,4	10,5	(180-200)→ (250-260)	1,436 → 1,446
	huile		9	14,3	57,0	10,6	290	1,447
ACN/EP (48)	liq. → liq. visq.	26/7mm	5	19,0	56,6	10,7	→430-450	1,444
	liq. → liq. visq.	60-61/ 6mm	29	14,8	53,2	10,3	260-290	1,434
	liquide	87-91/ 5mm	15	18,1	55,1	10,3	395-430	1,439
	huile épaisse		-	13,6	-	-	490-520	-
	phase ACN :liquide	32-33/ 3mm	9	13,7	57,9	10,8	180-186	1,4355

chlorhydrate formé. Pour les récupérer, nous avons redissous le chlorhydrate dans l'eau et séché le produit insoluble.

Les différents produits solides obtenus ne répondent pas à des formules précises.

- cristaux fondant à 61-63°, poids moléculaire 290 à 300 ;
  % Si = 10,4 ; % C = 71,6 ; % H = 7,5
- solide gommeux, de poids moléculaire 450 à 500 ;
  % Si = 9,8 ; % C = 71,9 ; % H = 7,3
- cristaux vitreux de poids moléculaire 600 à 650 ;
  % Si = 11,1 ; % C = 67,3 ; % H = 7,0

Le composé polymère correspondant à une condensation équimoléculaire aurait la composition suivante :



% Si = 9,86 ; % C = 71,8 ; % H = 8,5
P.M. = 284

d)- Conclusions :

D'après les résultats précédents, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Il n'a pas été obtenu de haut polymère dans le cas de la réaction du néopentyl glycol avec les dihalogénosilanes dans un système biphasé. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation. L'obligation de renoncer à l'eau comme phase polaire donne des systèmes solvant polaire-solvant inerte qui ne sont pas totalement non-miscibles. Il en résulte que la réaction ne se produit pas seulement à l'interface et que l'on retrouve du polymère dans les deux phases.

- Le chlorhydrate d'amine solide, non soluble dans le milieu réactionnel vient perturber la réaction.

- Les solvants polaires choisis forment des mélanges difficilement séparables avec les produits de la réaction.

- Enfin, les dihalogénosilanes semblent avoir tendance à donner, par condensation avec des diols, des produits cycliques plutôt que des polymères linéaires.

C H A P I T R E V

POLYMERISATION DE CYCLES CONTENANT DU SILICIUM

L'essentiel de notre travail a pour but la polymérisation par ouverture du cycle du (2,2 diméthyl propylène 1,3 dioxy) diméthylsilane préparé par nous (Chapitre II, B, 2).

Cette réaction conduit à des polymères du type suivant :

I/- GENERALITES

La polymérisation de cycles siloxanés est couramment employée pour obtenir des polyorganosiloxanes. Les meilleurs catalyseurs sont les acides et les bases fortes. On a le plus souvent employé l'acide sulfurique [30, 31, 32], la potasse [33, 34], la sulfate d'aluminium [35].

L'activité des bases croît dans l'ordre suivant :

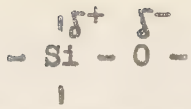
$$CsOH > RbOH > KOH > NaOH$$

L'acide sulfurique est efficace déjà à la température ordinaire ; les bases agissent à 100-130°.

D'autres catalyseurs ont été utilisé : l'amidure de potassium, l'oxyde de potassium, le chlorure ferrique, l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'acide chlorhydrique, le silanolate de potassium et beaucoup d'autres catalyseurs. Tous ces catalyseurs donnent des polymérisations du type ionique.

Il est bien connu que les composés carbocycliques ne peuvent pratiquement pas se polymériser. Les composés hétérocycliques ne se polymérisent que s'il y a polarisation de l'hétéroliaison.

Dans le cas des organocyclosiloxanes, la liaison Si-O est fortement polarisée :



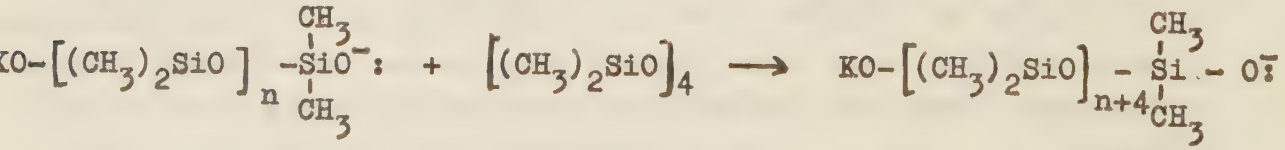
L'atome électropositif de silicium sera,dans le stade initial de la polymérisation, un accepteur d'électrons (dans le cas des bases), alors que l'atome électronégatif d'oxygène sera donneur d'électrons (dans le cas des acides).

Etudiant la polymérisation de l'octaméthylcyclotétrasiloxane par les bases, HURD, OSTHOFF et CORRIN [33] sont arrivés à la conclusion que le début de la croissance de chaîne se réalise par coordination de l'oxygène de la potasse avec l'atome de silicium et formation subséquente de silanolate de potassium et d'hydrosilane :

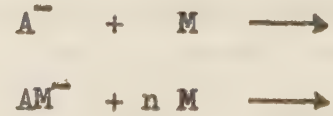
Les silanolates sont en effet de bons catalyseurs de polymérisation. La croissance de chaîne s'effectue ensuite par une rapide réaction d'échange.

KANTHOR, GRUBBet OSTHOFF [36], étudiant le mécanisme de réarrangement des organocyclosiloxanes sur des diméthyl siloxanes cycliques, sont arrivés au même schéma réactionnel :

GRUBB et OSTHOFF [34] ont confirmé la cinétique de la réaction avec l'octaméthyltétrasiloxane et proposé le schéma suivant :

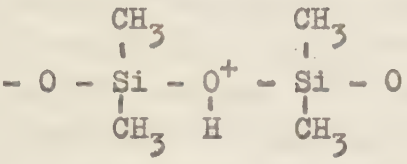


Ce schéma correspond au schéma général de polymérisation ionique par les bases [37] :



En ce qui concerne le mécanisme de polymérisation par les acides, HURD [38] considère que le début de croissance des chaînes est dû à

l'attaque de l'oxygène de la liaison siloxane par le proton de l'acide :



avec formation de groupes Si-OH et $Si-OSO_3H$, c'est-à-dire le même schéma qu'avaient déjà proposé PATNODE et WILCOCK [8]. La croissance des chaînes se fait par condensation des groupements OH et SO_3H appartenant à des molécules différentes, et régénération du catalyseur.

Afin de déterminer la vitesse de polymérisation des siloxanes, SOKOLOV [40] a utilisé des cycles contenant différents radicaux et un nombre variable de chaînons Si-O dans le cycle. La vitesse de polymérisation de cycles à liaisons Si-H est très grande par rapport à ceux qui renferment des groupements alcoyle. On peut la ralentir par l'emploi d'un solvant. La vitesse s'accroît avec l'augmentation du moment dipolaire du solvant. On note que pour une concentration de 30 % dans le benzène, la réaction n'a pratiquement plus lieu. Le palier étant atteint, la viscosité de la solution diminue. Ce phénomène serait dû à des réactions de terminaison et dégradation à l'équilibre du polymère par le catalyseur. Il est surtout intense en milieu solvant.

On a pu effectuer [5, 40] des mesures comparées de vitesse de réaction de différents monomères cycliques contenant différents substituants. Ainsi le trimère $\left[(CH_3)_2SiO\right]_3$ se polymérise environ 300 fois plus vite que le tétramère $\left[(CH_3)_2SiO\right]_4$. L'influence des substituants est considérable : ainsi $\left[CH_3\underset{H}{Si}O\right]_4$ se polymérise 600 fois plus vite que $\left[(CH_3)_2SiO\right]_4$ et 10.000 fois plus vite que $\left[(C_2H_5)_2SiO\right]_4$.

Ces résultats peuvent s'interpréter par l'intervention d'un effet écran des substituants et de la tension du cycle. L'effet d'écran interviendrait pour les éthylènes iodo ou bromosubstitués, le tétraphényléthylène qui ne se polymérisent pas. Il semble qu'il en soit de même pour les siloxanes : les diphénylcyclosiloxanes ne subissent pas de polymérisation avec les catalyseurs ordinaires.

L'autre facteur important qui intervient dans les polymérisations est la tension du cycle. Il dépend en premier lieu de la grandeur du cycle. Les études effectuées sur les cycloalcanes [41, 42], les lactames [43] et les hétérocycles [44] ont montré que plus le cycle est tendu, plus la vitesse de polymérisation est grande. Ce sont les cycles trimères qui se polymérisent le plus vite.

Parmi les polysiloxanes, c'est aussi le trimère qui a le cycle le plus tendu. Des études de diffraction de rayons X sur les cristaux [45] et de diffraction électronique sur la vapeur [46] ont montré que le cycle de l'hexaméthyltrisiloxane est plan et que les angles ont comme valeur, pour Si-O-Si, 125° ± 5°, et pour O-Si-O, 115° ± 5°. Les cyclosiloxanes supérieurs ont leur tension diminuée par une configuration non planaire du cycle. Il en résulte que ce sont les trimères qui vont se polymériser le plus vite. Notons que, comme prévu, les substituants lourds ralentissent fortement la polymérisation.

I/- POLYMERISATION CATIONIQUE

Nous avons déjà parlé dans les généralités du mécanisme de polymérisation des cyclosiloxanes par les acides. L'amorçage a lieu par attaque de l'oxygène de la liaison siloxane par le proton de l'acide ; il y a formation de groupes Si-OH et $Si-OSO_3H$ (cas de l'acide sulfurique) qui se recombinent lors de la croissance de chaîne. Il existe une réaction d'équilibre en solution et le moment dipolaire du solvant influe sur la polymérisation.

ANDRIANOV et ses collaborateurs [47] ont pu obtenir des polymères tout à fait comparables à ceux obtenus avec l'acide sulfurique, par l'emploi de tétrachlorure d'étain comme catalyseur. Le mécanisme proposé est un mécanisme par formation de complexes :

$$\left[\begin{smallmatrix}\\ Si\\ |\\ O\end{smallmatrix}\right]_4 + SnCl_4 \longrightarrow \begin{smallmatrix}Si\\ \diagup\\ \\ \diagdown\\ Si\end{smallmatrix}O:SnCl_4 \longrightarrow Cl-\begin{smallmatrix}\\ Si\\ |\\ O\end{smallmatrix}- \ldots -O\begin{smallmatrix}\\ Si\\ |\\ O\end{smallmatrix}-OSnCl_3$$

$$\longrightarrow Cl-\left[\begin{smallmatrix}\\ Si\\ |\\ O\end{smallmatrix}\right]_n SnCl_3$$

En chauffant une trentaine d'heures avec 5 à 6 % en moles de $SnCl_4$ à 152°, on obtient, avec un rendement de 86 % un haut polymère de poids moléculaire 350.000. Il est curieux de constater qu'en utilisant du catalyseur et du monomère en quantités équimoléculaires, on obtient, non pas des bas poids moléculaires comme il était attendu, mais un haut polymère analogue.

Résultats des polymérisations :

Nous avons effectué quelques essais de polymérisations cationiques sur le monomère $(CH_3)_2SiOCH_2(CH_3)_2CCH_2O$. Parmi les catalyseurs qui semblent donner quelques résultats, il faut citer l'acide sulfurique et le tétrachlorure d'étain :

a)- l'acide sulfurique :

La polymérisation à la température ordinaire par 5 % d'acide sulfurique donne des polymères huileux d'indice de réfraction $n_D^{20} = 1,434$, d'aspect analogue à ceux obtenus lors de la polycondensation interfaciale. Par fractionnement sous haut vide, ces polymères semblent se dépolymériser. En opérant à 50°, on obtient 70 % de polymère huileux d'indice $n_D^{20} = 1,4355$. Si on opère à 120°, il se produit alors une attaque avec dégradation. On obtient une huile verdâtre à odeur menthée, dont le taux de silicium est de 25,1 %, au lieu des 17,5 % prévus. Il est probable que le polymère se dégrade en partie jusqu'aux siloxanes et d'autres produits plus complexes.

b)- le tétrachlorure d'étain :

Si on introduit à froid du tétrachlorure d'étain en quantité de 5 à 7 % en moles sur du monomère, il y a échauffement brusque et prise en masse d'une partie du liquide. On obtient un produit solide blanc qui correspond, par analyse, au monomère polymérisé. L'aspect de ce polymère est un peu différent de celui des polymères obtenus par polymérisation anionique. On peut supposer une formation de complexes au départ.

c)- autres catalyseurs :

Les essais de polymérisation avec une série de catalyseurs cationiques usuels : $SbCl_5$, $TiCl_4$, BF_3; BF_3Et_2O

à froid et à chaud, n'ont donné que des polymères de bas poids moléculaire.

En résumé, la polymérisation cationique du monomère cyclique ne donne pas de résultats très probants. Il faut toutefois préciser que nous n'avons pas disposé pour la faire de monomère extrêmement pur, comme il eut été souhaitable.

/- POLYMERISATION ANIONIQUE

Comme nous l'avons déjà signalé, de nombreux catalyseurs permettent de polymériser anioniquement les siloxanes cycliques. On peut distinguer deux types de catalyseurs :

- les catalyseurs basiques du type classique, tels que les alcalis, amidures alcalins, alcoolates, siliconates alcalins, bases complexes.
- Les catalyseurs du type composés d'addition des hydrocarbures cycliques avec les métaux alcalins, comme le naphtalène sodium en solution dans le tétrahydrofuranne.

A)-Généralités :

Grâce aux travaux de HURD, GRUBB et OSTHOFF [33, 34], il a été possible d'établir la cinétique d'amorçage dans les polymérisations de cyclosiloxanes. GRUBB et OSTHOFF [34] ont eu les premiers l'idée de préparer des catalyseurs solubles dérivant de la potasse. C'est ainsi qu'ils ont préparé des solutions stables de 0,01 % de potasse dans le tétramère, l'octaméthyltétrasiloxane, et ensuite un siliconate de potassium de bas poids moléculaire, par polymérisation à reflux dans le toluène, d'hexaméthyltrisiloxane sur potasse. Il se forme un siliconate du type $KO\left[(CH_3)_2SiO\right]_xK$ en solution dans le toluène qui contient environ 10^{-5} ions K^+ par ml de solution.

L'utilisation de ces catalyseurs solubles permet d'effectuer des polymérisations homogènes en solution.

Le mécanisme proposé par GRUBB et OSTHOFF pour la polymérisation par la potasse est le suivant :

(1) $KOH + \left[(CH_3)_2SiO\right]_4 \xrightarrow{Ki} HO-\left[\begin{matrix}CH_3\\ |\\ SiO\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right]_3-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ SiO^-\\ |\\ CH_3\end{matrix} + K^+$

(2) $HO-\left[\begin{matrix}CH_3\\ |\\ SiO\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right]_x-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ SiO^-\\ |\\ CH_3\end{matrix} + K^+ + \left[(CH_3)_2SiO\right]_4 \underset{K_d}{\overset{K_p}{\rightleftharpoons}} HO-\left[\begin{matrix}CH_3\\ |\\ Si-O\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right]_{x+4}-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ Si\\ |\\ CH_3\end{matrix}-O^- + K^+$

(3) $HO-\left[\begin{matrix}CH_3\\ |\\ SiO\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right]_x-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ SiO^-\\ |\\ CH_3\end{matrix} + K^+ \underset{Ki}{\overset{Kt}{\rightleftharpoons}} HO-\left[\begin{matrix}CH_3\\ |\\ SiO\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right]_x-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ Si-OK\\ |\\ CH_3\end{matrix}$

Selon ce mécanisme, la croissance s'effectue sur les groupements ionisés, et la terminaison correspond à la recombinaison des ions. Il y a une réaction secondaire possible de condensation des groupes -OH terminaux. La vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la concentration du catalyseur, ce qui peut être attribué à l'équilibre d'ionisation suivant :

$$-Si-OK \rightleftharpoons SiO^- + K^+$$

$$K_e = \frac{(SiO^-)\,(K^+)}{(SiOK)} = \frac{(SiO^-)^2}{(SiOK)}$$

$$(SiO^-) = \left[Ke(SiOK)\right]^{1/2} = \left[Ke(KOH)\right]^{1/2}$$

La constante de vitesse d'amorçage est donc proportionnelle à $(KOH)^{1/2}$

$$K = A\,(KOH)^{1/2}$$

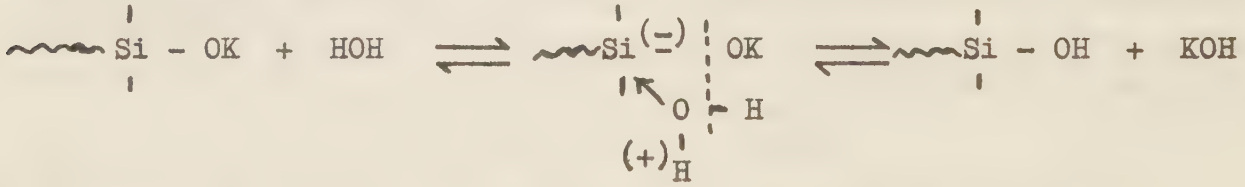
A étant un facteur dépendant de la température, de la concentration du monomère, etc...

KUCERA et JELINEK [48, 49, 50, 51] ont repris les travaux de GRUBB et étudié par dilatométrie la cinétique de polymérisation de l'octaméthyltétrasiloxane en fonction de la température, de la concentration du catalyseur et de différents composés pouvant ou non servir d'agents de transfert.

Les principaux caractères de la polymérisation sont les suivants : par réaction du tétramère avec les centres actifs, il y a une croissance

des molécules du polymère. Les centres actifs restent "vivants" durant toute la réaction et la terminaison n'a lieu que dans certains cas particuliers. En même temps que la croissance ou la rupture des chaînes sur les centres actifs, il peut y avoir (en présence de composés particuliers) transfert de chaîne, avec séparation de molécules de catalyseur d'une extrêmité active de la chaîne. Le catalyseur réagit avec la liaison siloxane voisine pour former un nouveau centre actif.

On a ainsi étudié le rôle d'agent de transfert de l'eau, du phénol et d'autres donneurs d'électrons. A 100° et dans un milieu assez fortement polaire, l'eau peut inhiber la polymérisation. On interprête ceci par un blocage du centre actif par formation d'un atome de silicium pentavalent temporaire :

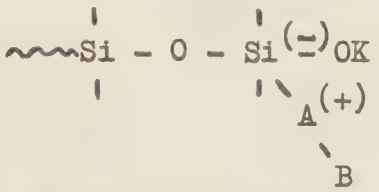


La formation de Si (V) provoque l'inactivation d'un centre actif. Pendant l'existence de ce complexe, il n'y a plus addition d'autres molécules de tétramère sur le groupe silanolate. Ces chaînes sont "mortes". La stabilité des complexes à atome de silicium pentavalent dans les conditions données, détermine la stabilité du système polymère-tétramère.

La température influe sur la stabilité du complexe. Ainsi, le complexe se dissocie facilement à 150° et il y a libération d'une molécule de base forte KOH, qui forme de nouveaux centres actifs. A 100°, par contre le complexe est plus stable et il y a ralentissement de la polymérisation.

La nature du donneur a également un rôle important. Ainsi, $(C_6H_5)_2O$ et $(C_6H_5)_3N$ ont leurs atomes d'oxygène et d'azote si peu négatifs qu'ils ne réagissent pas avec le silicium du centre actif. Par contre, des composés du type diphénylamine $(C_6H_5)_2NH$, anisol $C_6H_5OCH_3$, phénol C_6H_5OH, les alcools ROH, associent facilement leur paire électronique libre au silicium du centre actif. Il en résulte des complexe stables

sur le centre actif du type :



A : groupe le plus électronégatif (oxygène, halogène ...)

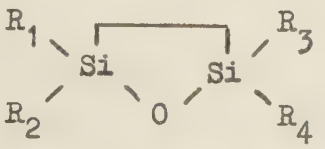
B : groupe le plus électropositif (groupe carboné, le plus petit atome métallique ...)

Citons également l'action stabilisante des hydroxydes métalliques (dans l'ordre de stabilité croissante Na < Li .... Al < Be), de l'iode, du gaz carbonique, etc...

L'emploi de la potasse comme catalyseur présente l'inconvénient d'introduire des groupements silanol qui se condensent entre eux, ce qui perturbe le poids moléculaire. Il devient alors difficile de savoir combien il y a de moles de catalyseur consommées par chaîne formée suivant que la condensation est plus ou moins poussée. Pour éviter cet inconvénient, BOSTICK [52] a utilisé le méthylate de potassium comme catalyseur, c'est à dire un catalyseur qui donne un bout de chaîne inactif $-OCH_3$. BOSTICK trouve que la polymérisation est du premier ordre et que la vitesse de réaction dépend de la racine carrée de la concentration de catalyseur.

En opérant en milieu solvant tétrahydrofuranne et en présence de catalyseurs comme la potasse en suspension dans le tétramère, le silanolate potassique ou le potassium métallique, BOSTICK trouve qu'il existe une valeur minimum de la concentration en monomère pour que la polymérisation puisse avoir lieu. Cette valeur est de 18 % en volume de tétramère, soit 2,34 en concentration molaire.

Parmi les polymérisations anioniques utilisant le diméthylsilanolate de potassium, il faut citer celle [12] des siloxanes paraffiniques cycliques du type :



qui donnent à 120-130° des hauts polymères.

Notons enfin les polymérisations utilisant des catalyseurs basiques transitoires [53]. Ces catalyseurs sont très actifs pour les siloxanes et se décomposent rapidement en produits inactifs à haute température avec formation de polymères stables. Ainsi l'hydroxyde de tétraméthylammonium $(CH_3)_4NOH$ polymérise l'octaméthyltétrasiloxane à des concentrations aussi basses que 0,001 %. La vitesse de polymérisation est plus rapide qu'avec la potasse. De même, on peut utiliser les bases quaternaires phosphonium, les hydroxydes de phosphonium. Ces derniers ne peuvent être utilisés en dehors de leur milieu aqueux, car leurs solutions dans d'autres solvants, tels le dioxane, l'éthanol ou le tétrahydrofuranne sont très peu actives. On peut par contre par évaporation sous vide préparer des silanolatès de phosphonium quaternaire qui se conservent bien et sont semblables aux silanolates de potassium de GRUBB et OSTHOFF.

3)- Polymérisation sur des catalyseurs anioniques courants :

Nous avons utilisé au cours de nos premiers essais des catalyseurs classiques de polymérisation anionique : la soude, la potasse, l'amidure de sodium, le méthylate de sodium, etc... Les opérations étaient effectuées en masse ou en solution et à différentes températures :

a) - Amidure de sodium :

Une polymérisation en masse sur amidure de sodium (5 % en moles) conduit en 24 heures et à température ordinaire à un polymère cireux de viscosité intrinsèque 0,22.

b)- Méthylate de sodium :

Le méthylate de sodium en solution méthanolique provoque une polymérisation rapide, mais qui s'arrête au stade d'huile visqueuse, à cause certainement de la présence de méthanol, qui joue le rôle de terminateur.

c) Triéthylaluminium :

Le triéthylaluminium en solution paraffinique ne semble donner aucun résultat ni à froid, ni à chaud.

d)- Potasse :

La polymérisation en masse à température ordinaire par de la potasse en poudre (4 % en moles) conduit à un polymère cireux de viscosité intrinsèque 0,25. la réaction est rapide, il y a presque immédiatement épaississement, mais il faut attendre vingt quatre heures pour obtenir une cire. Pour des quantités plus faibles de catalyseur (1 % environ) la polymérisation s'arrête au stade d'huile visqueuse.

En milieu solvant inerte (toluène)ou dans un mélange de solvants à constante diélectrique plus élevée, tel qu'un mélange toluène - nitrobenzène à 70/30, il ne se produit pas de polymérisation, même pour des taux de monomère assez élevés (40 % au départ). Il est certain que la potasse ne doit pratiquement pas réagir dans les milieux non polaires.

e)- Soude :

L'emploi de la soude en poudre conduit, à température ordinaire, à des résultats tout à fait comparables à ceux données par la potasse. Une étude en fonction de la température montre que le rendement en polymère diminue par élévation de la température (tableau XIII).

TABLEAU XIII

Polymérisation avec 5 % de soude en moles

Durée de polymérisation : 20 heures

Température	20 °	62°	120°
Rendement	67 %	25 %	13 %
Caractéristique du polymère	$[\eta]^{cire}$ =0,4	cire	huile

Une autre série d'expériences faites à 48,5-50°, avec 5 % de soude en poudre montre qu'après atteinte de l'équilibre, le rendement en polymère et la viscosité intrinsèque de celui-ci, donc son poids moléculaire, diminuent en fonction du temps (Tableau XIV).

TABLEAU XIV

durée de polymérisation (en heures)	0,5	1	2	3	6
Rendement en polymère	48,3 %	69 %	69 %	62,8 %	61,7 %
Viscosité intrinsèque	0,415	0,385	0,44	0,342	0,178

Quand on opère dans un solvant inerte avec de la soude, on n'obtient pas de polymère.

Nous avons voulu contrôler le rôle des impuretés dans l'évolution de la polymérisation par de la soude. Pour cela, dans trois essais parallèles, nous avons ajouté en quantités équimoléculaires au catalyseur de l'anisol et de l'eau. On constate que l'addition d'eau abaisse le rendement en polymère et son poids moléculaire. Par contre, l'anisol n'a pratiquement aucune intervention dans la polymérisation (Tableau XV).

TABLEAU XV

Polymérisation à 20° par 5 % de soude
(durée : 20 heures)

Addition	5 % d'anisol	5 % d'eau	sans
Rendement	76 %	52 %	67 %
Caractéristique du polymère	cire $[\eta] \sim 0,38$	huile $[\eta] \sim 0,1$	cire $[\eta] \sim 0,40$

Nous avons fait des essais d'étude dilatométrique de la polymérisation par la soude. L'application pratique est difficile à réaliser à cause de l'hétérogénéité de la phase catalyseur. Signalons qu'un polymère de viscosité intrinsèque 0,33 a été obtenu après une heure et demie de polymérisation à 25°, sur 2 % de soude en poudre. Le rendement est de 60 %.

C)- Polymérisation sur sodium :

a)- Polymérisation en masse :

La polymérisation commence rapidement avec dégagement de chaleur se se poursuit ensuite durant plusieurs heures. En opérant sans précautions, on obtient des cires, fondant à 40° environ, de viscosité intrinsèque 0,4 à 0,5.

En opérant sur film de sodium distillé et avec un monomère séché sur hydrure de calcium il se forme à température ordinaire et au bout de 48 heures, une cire dure, fondant à 130-150°, après avoir donné un gel visqueux vers 80°. Sa viscosité intrinsèque est de 1,78, ce qui correspond à un poids moléculaire de 480.000 environ. Ce produit présente un cliché de rayons X de polymère très cristallin. Chauffé plusieurs heures sous vide, il ne présente aucune modification de structure apparente.

b)- Polymérisation en solution (fig. 1) :

Nous avons effectué des essais de polymérisation en solution du monomère diméthylé sur film de sodium.

Le monomère était purifié 24 heures sur hydrure de calcium sous vide en A, puis rapidement distillé sur film de sodium en B et distillé enfin en quantités sensiblement égales dans les tubes P et Q, plongés dans l'air liquide après formation d'un film de sodium sur les parois.

Le solvant, (toluène ou tétrahydrofuranne) était purifié sur hydrure de calcium en C puis deux fois sur film de sodium. On mesurait en volume dans l'éprouvette graduée F. Ensuite, on distillait une petite quantité de solvant dans les deux tubes, scellait l'un d'eux, puis on distillait le reste du solvant dans l'autre tube et on le scellait à son tour. On disposait donc de deux solutions, contenant la même

quantité de monomère, mais très différentes dans leurs concentrations. Le schéma de l'appareil est donné dans la figure 1.

-1) Polymérisation en solution dans le tétrahydrofuranne :

Une solution de monomère à 70 % dans le tétrahydrofuranne donne, après 72 heures de polymérisation à température ordinaire, 50 % d'un polymère cireux de viscosité intrinsèque 0,29. Une solution à 10 % ne donne aucun polymère dans les mêmes conditions.

-2) Polymérisation en solution dans le toluène :

En solution toluénique, on obtient des résultats analogues. A température ordinaire, une solution de monomère à 25 % dans le toluène ne donne qu'une faible quantité de polymère huileux. A 70° et à la même concentration, il ne se produit pas de polymérisation.

En conclusion, on peut dire que la polymérisation sur sodium en solution n'a lieu que pour des concentrations suffisantes en monomère. A partir d'une certaine dilution, elle ne se produit plus. La nature du solvant ne semble pas intervenir en premier examen.

c)- Etude dilatométrique :

Il paraissait intéressant d'étudier la polymérisation par une méthode dilatométrique. Nous avons pour cela utilisé le dispositif représenté sur la figure 2. Un film de sodium, de surface déterminée, était formé par distillation de sodium à partir d'un tube latéral. Puis le monomère, distillé sur hydrure de calcium, était introduit par simple déversement dans le dilatomètre. On suivait le déplacement du ménisque au cathétomètre. Le capillaire avait 2 mm de diamètre, le volume de monomère introduit était de 10 ml environ.

On pensait pouvoir étudier l'influence de la surface active du film de sodium sur le rendement et le poids moléculaire du polymère. Malheureusement, les résultats furent peu reproductibles à cause de l'hétérogénéité de la surface du film et des difficultés propres à cette méthode.

On peut se rendre compte de l'ordre de grandeur des vitesses d'après la contraction en fonction du temps (fig. 3). Par exemple une surface

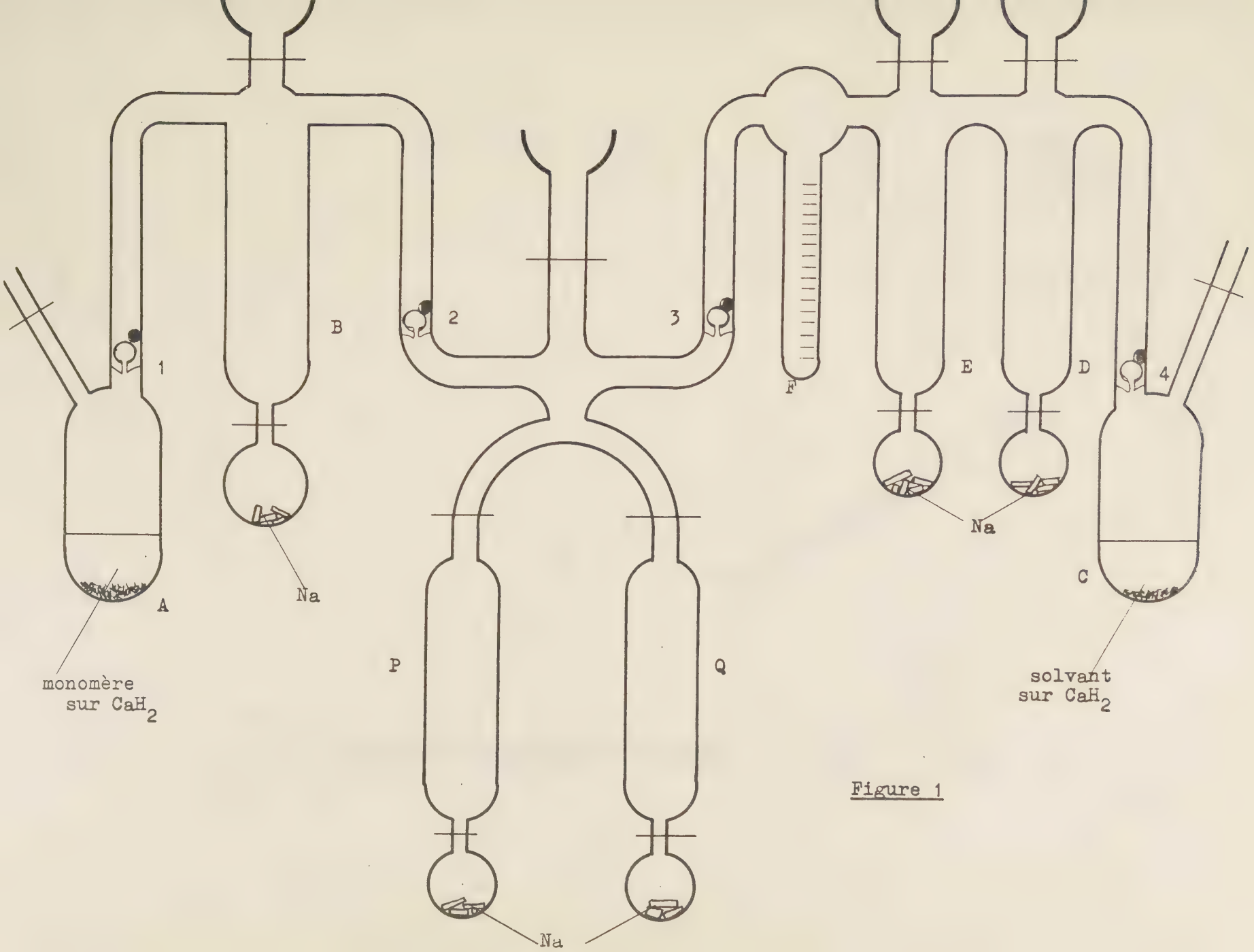


Figure 1

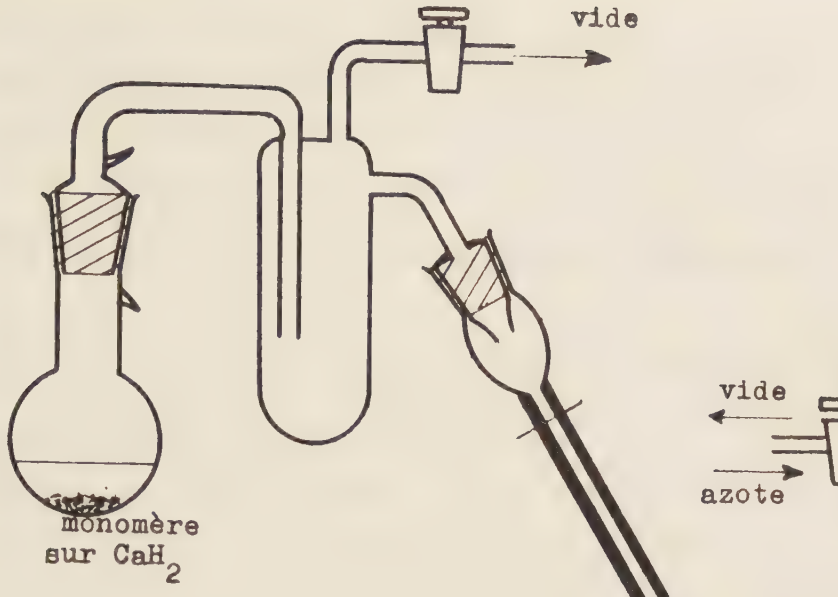


figure 2

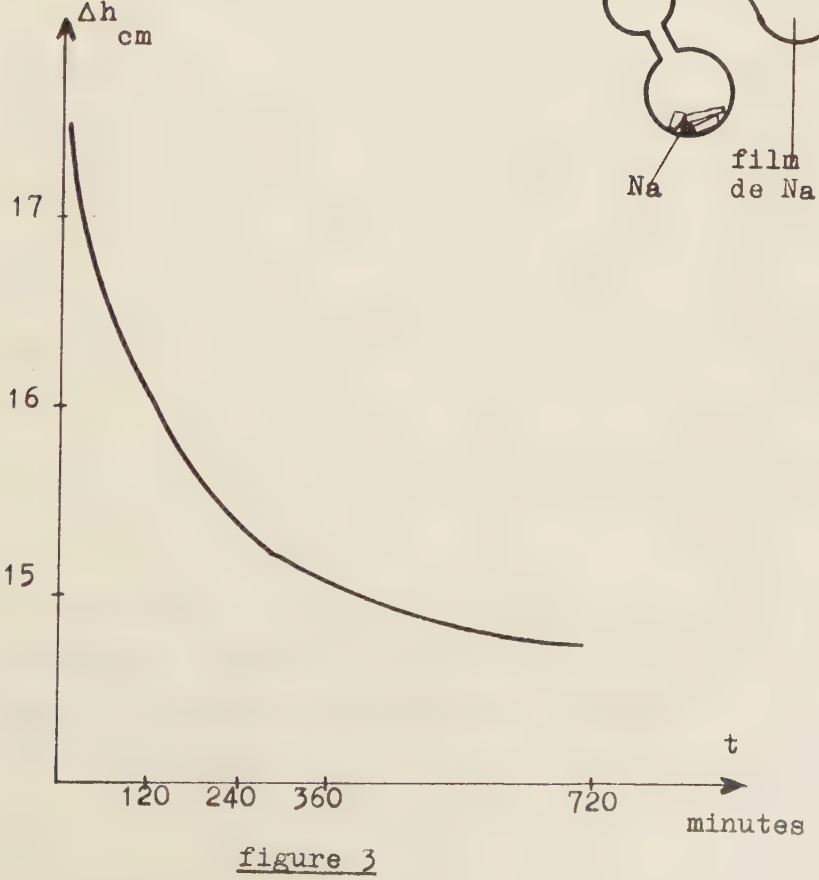


figure 3

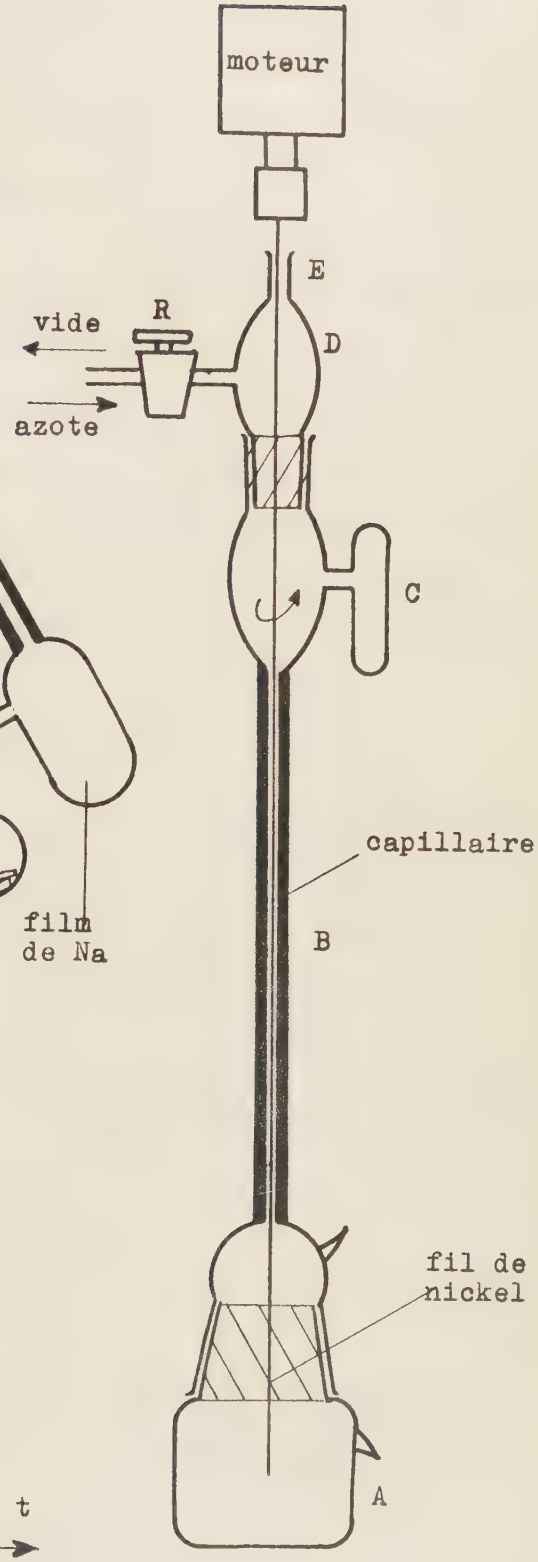


figure 4

de 19 cm^2 de film de sodium pour 10,4 ml de monomère (0,593 mole) donne après 21 heures de polymérisation à 26° un rendement de 48 % en polymère de viscosité intrinsèque 0,77.

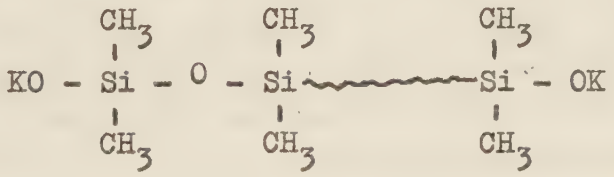
La polymérisation en masse sur sodium a lieu également à chaud.

D)- Polymérisation par le siliconate de potassium :

L'inconvénient majeur de tous les catalyseurs précédemment étudiés résidait dans leur caractère hétérogène, ce qui ne permettait pas d'obtenir des résultats reproductibles. GRUBB (34) avait utilisé comme initiateurs de polymérisation des siloxanes de bas poids moléculaire en solution dans le toluène. Ces siloxanes étaient obtenus par polymérisation dans le toluène sur potasse à reflux de siloxanes cycliques monomères du type octaméthyltétrasiloxane ou hexaméthyltrisiloxane. Dans ce travail, nous avons adopté la préparation du catalyseur à partir d'hexaméthyltrisiloxane surtout à cause de sa plus grande réactivité.

a)- Préparation d'une solution de catalyseur :

Dans un ballon surmonté d'un dispositif à reflux Dean-Stark, on introduit 50 mg de potasse finement broyée, 7,5 g d'hexaméthyltrisiloxane et 25 ml de toluène distillé, en atmosphère d'azote. On chauffe à reflux : l'eau formée par condensation des fonctions silanol est progressivement éliminée. On laisse à reflux au total 16 à 18 heures, puis on place la solution de catalyseur sous azote dans des flacons paraffinés. Le siliconate a deux groupements actifs aux extrêmités :



Les solutions peuvent se conserver plusieurs semaines, toutefois, nous avons toujours préféré les utiliser en moins de dix jours. Le titre de telles solutions est d'environ 3 à 5 . 10^{-5} ions K^+ par ml de solution.

b)- Etude dilatométrique :

Nous avons commencé l'étude de la polymérisation par le siliconate en utilisant une méthode dilatométrique semblable à celle employée par KUCERA et JELINEK [48] dans la polymérisation de l'octaméthyltétrasiloxane.

- Dilatomètre (figure 4)

Le dilatomètre est formé de trois parties se raccordant entre elles par des rodages. Le récipient A reçoit la solution de catalyseur. La partie capillaire B porte à sa partie supérieure une ampoule de trop plein C, utilisable lors du remplissage. La partie supérieure D possède un robinet R, permettant d'établir une communication avec le vide, quand on évapore le solvant du catalyseur, ou avec l'azote au cours de la polymérisation. Par l'orifice d'entrée E, on introduit un fil de nickel de 1mm de diamètre qui sert d'agitateur au cours de la réaction.

- Mode opératoire :

On commence par introduire la quantité voulue de solution de catalyseur dans l'ampoule A, on bouche l'orifice E et on évapore le toluène sous vide de pompe à diffusion. Quand tout le toluène est évaporé, on remet l'appareil sous azote et introduit rapidement à l'aide d'un entonnoir capillaire, plongeant jusqu'en A, le monomère (10 ml) préalablement réchauffé à la température de la polymérisation. On fixe l'agitateur, et on note, à partir de la position d'équilibre à l'agitation choisie, la progression vers le bas du ménisque à l'aide d'un cathétomètre. A la fin de l'opération, le polymère est rapidement dissous dans le benzène et précipité par du méthanol. Le polymère se rassemble en une phase visqueuse inférieure qui est décantée et séchée sous vide. Le polymère sec présente son aspect cireux caractéristique.

- Résultats :

Les études dilatométriques ont été effectuées à deux températures : 25° et 50°. A 25°, la réaction est rapide. Avec une concentration de catalyseur correspondant à $0,6 \cdot 10^{-3}$ ions K^+ par mole de monomère, on obtient une conversion de 66 % au bout de 30 minutes, et 90 % au bout de deux heures. A 50°, la réaction est

beaucoup plus lente. En trois heures, dans les mêmes conditions, on n'obtient que 10 % de polymère de viscosité intrinsèque 0,45, soit de poids moléculaire 80.000 environ. Si on opère sans agitation, la conversion est encore plus faible et n'atteint que 6 %.

Nous devons constater à nouveau que l'étude dilatométrique d'une polymérisation en masse n'est guère aisée. L'amorçage de la réaction dépend d'un certain nombre de facteurs, et en particulier de l'agitation du milieu. La fin de la réaction n'est pas bien définie, car il est difficile d'arrêter complètement la réaction à un instant donné. L'extraction du polymère visqueux pose un certain nombre de problèmes.

Malgré ces inconvénients, la méthode dilatométrique nous a permis de nous rendre compte de l'ordre de grandeur de la vitesse de polymérisation et de l'influence de certains facteurs. En particulier, l'emploi d'un catalyseur soluble rend la polymérisation plus rapide et plus complète.

Nous avons poursuivi notre étude de la polymérisation par le siliconate en employant la méthode habituelle des prises d'essai au cours du temps.

c)- Méthode par prises d'essai :

Les mêmes réactifs ont été utilisés dans toutes les polymérisations par le siliconate de potassium.

Le monomère, distillé à 60°, sous 34 mm, sur une colonne à bande tournante, était conservé sur hydrure de calcium. Douze heures avant usage il était mis à sécher sous vide sur une portion fraîche d'hydrure de calcium et distillé une heure avant la polymérisation.

Le toluène distillé était maintenu sur hydrure de calcium et redistillé une heure avant la polymérisation sur hydrure de calcium.

L'appareil consistait en un tricol rodé muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une entrée et sortie d'azote, et d'un orifice pour prise. Il était plongé dans un thermostat maintenant la température à $\pm$0,1° C.

- Polymérisation en masse :

La polymérisation en masse s'est révélée

extrêmement rapide dans les conditions de pureté employées. Le rendement en polymère dépend de la concentration du catalyseur (tableau XVI).

TABLEAU XVI

Polymérisation en masse à 25° par le siliconate de potassium ; durée : 10 mn.

Concentration en catalyseur par mole de monomère	Rendement
$1,1.10^{-3}$	89 %
$0,6.10^{-3}$	55 %
$0,3.10^{-3}$	31 %

Il y a une relation presque linéaire entre le rendement et la concentration du catalyseur. Ces réactions sont très rapides, et il n'est pratiquement pas possible de les suivre point par point en fonction du temps. Nous avons donc cherché à ralentir la réaction en utilisant un solvant. Notre choix s'est porté sur le toluène qui est peu volatil ; il dissout bien les polymères et absorbe peu d'eau. On a ainsi de plus l'avantage d'opérer complètement en phase homogène puisque le catalyseur est en solution toluénique.

- Polymérisation en solution dans le toluène :

La solution de catalyseur et le toluène fraîchement distillé étaient placés dans l'appareil sous atmosphère d'azote, dans une cage à azote. Le monomère, fraîchement distillé, réchauffé préalablement à la température de polymérisation, était rapidement introduit dans la solution agitée. On prenait comme temps initial de la polymérisation, le temps d'introduction de la dernière fraction de monomère. L'agitation était maintenue pendant toute la durée de la polymérisation. Le temps des prises n'excédait pas vingt secondes. La prise était versée immédiatement dans le méthanol, ce qui stoppait la réaction et précipitait le polymère. Ce dernier se rassemblait au fond en une couche visqueus

que l'on décantait après plusieurs heures et séchait sous vide dans des flacons tarés. Après séchage, les polymères prenaient leur aspect cireux caractéristique.

d)- Résultats :

Nous n'étudierons que les résultats obtenus dans la polymérisation en solution toluénique, ceux de la polymérisation en masse ayant été exposés précédemment.

1)- Influence de la concentration de catalyseur :

Le rendement en polymère croît avec la concentration en catalyseur (Tableau XVII)

TABLEAU XVII

Polymérisation dans le toluène à 25°
durée : 20 mn

Concentration en monomère 46 % en volume		Concentration en monomère 28-29 % en volume	
Conc. en catalyseur en K^+ par mole de monomère	Rendement en polymère	Conc. en catalyseur en K^+ par mole de monomère	Rendement en polymère
$0,41 \cdot 10^{-3}$	0	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0
$0,55 \cdot 10^{-3}$	69,5 %	$0,55 \cdot 10^{-3}$	41 %
$2,2 \cdot 10^{-3}$	91 %	$2,3 \cdot 10^{-3}$	47,5 %

2)- Influence de la température de polymérisation :

Le rendement en polymère diminue quand la température croît (Tableau XVIII).

3)- Influence de la concentration en monomère :

On constate que pour une température et une concentration de catalyseur donnés, le rendement en polymère dépend de la concentration du monomère en solution. Il décroît en même temps que la concentration en monomère. Il existe

TABLEAU XVIII

Polymérisation dans le toluène. Influence de la température.

Concentration du catalyseur K^+ par mole de monomère	Concentration du monomère en volume	Température	Durée de polymérisation	Rendement
$1,8 \cdot 10^{-3}$ $3,6 \cdot 10^{-3}$	28,6 %	0°	30 mn	0 58 %
$2,4 \cdot 10^{-3}$ $2,4 \cdot 10^{-3}$	29 %	25°	30 mn 180 mn	51 % 85 %
$1,8 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-3}$	28,6 %	70°	30 mn 180 mn	28 % 35 %

une certaine concentration limite en dessous de laquelle il n'y a plus de polymérisation. Les résultats des polymérisations sont rassemblés dans le tableau XIX.

La figure 5 représente les courbes de conversion en polymère en fonction de temps. On constate que l'amorçage est très rapide, ainsi que la propagation. La courbe atteint très rapidement une sorte de palier, puis paraît remonter lentement au bout d'un temps assez long.

La figure 6 donne le taux de conversion après vingt minutes de polymérisation, c'est-à-dire dans la zone moyenne du palier de la courbe précédente. On remarque que la polymérisation ne se produit que si la concentration initiale du monomère est supérieure à une concentration limite qui est dans les conditions données 22,5 % en volume, soit 1,3 mole par litre.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par BOSTICK [52] dans la polymérisation de l'octaméthyltétrasiloxane, qui ne se produit à 25° que si la concentration dans le tétrahydrofuranne est supérieure à 18 % en volume, soit 2,34 moles par litre.

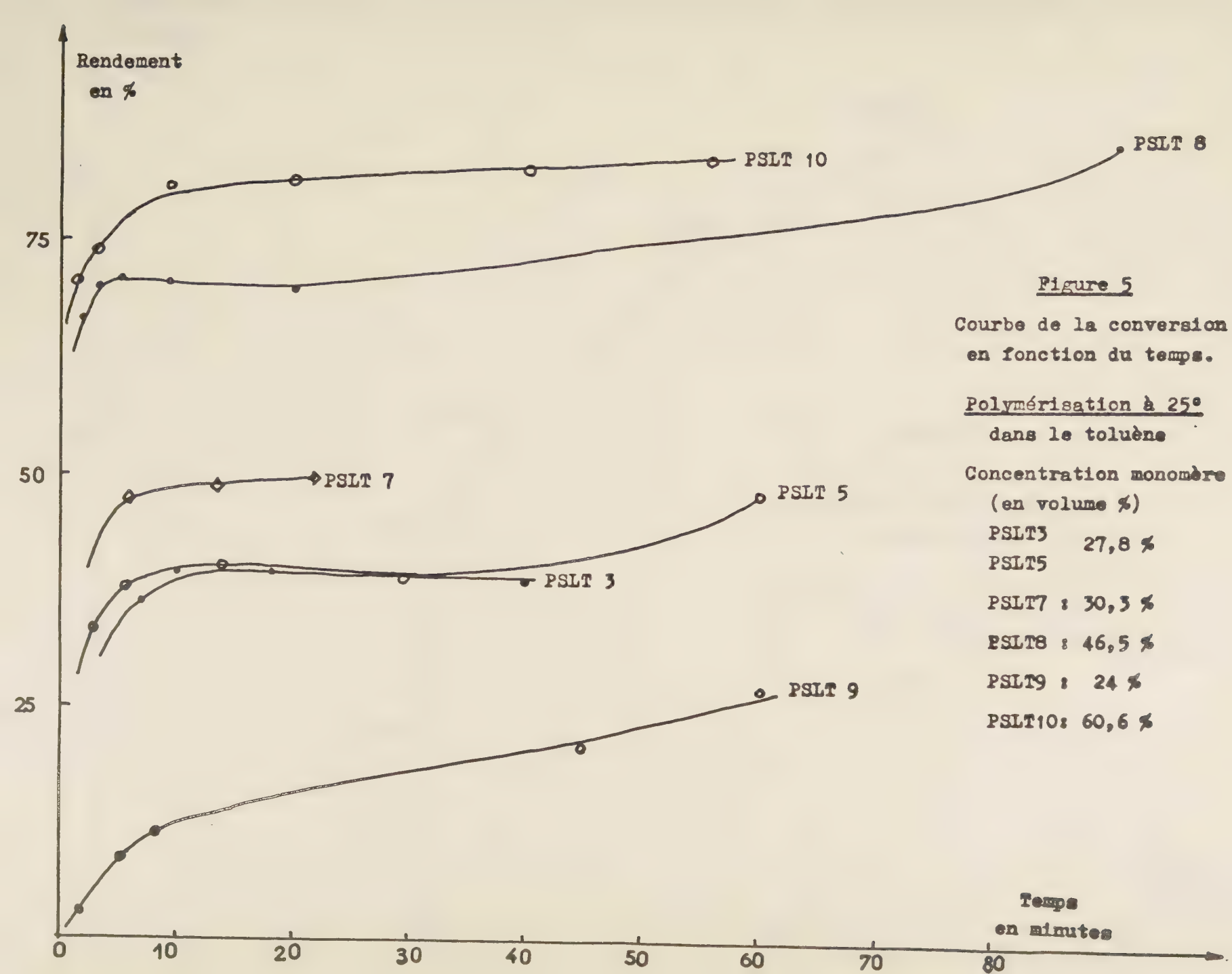


Figure 5

Courbe de la conversion en fonction du temps.

Polymérisation à 25°
dans le toluène

Concentration monomère (en volume %)

PSLT3 PSLT5 27,8 %

PSLT7 : 30,3 %

PSLT8 : 46,5 %

PSLT9 : 24 %

PSLT10: 60,6 %

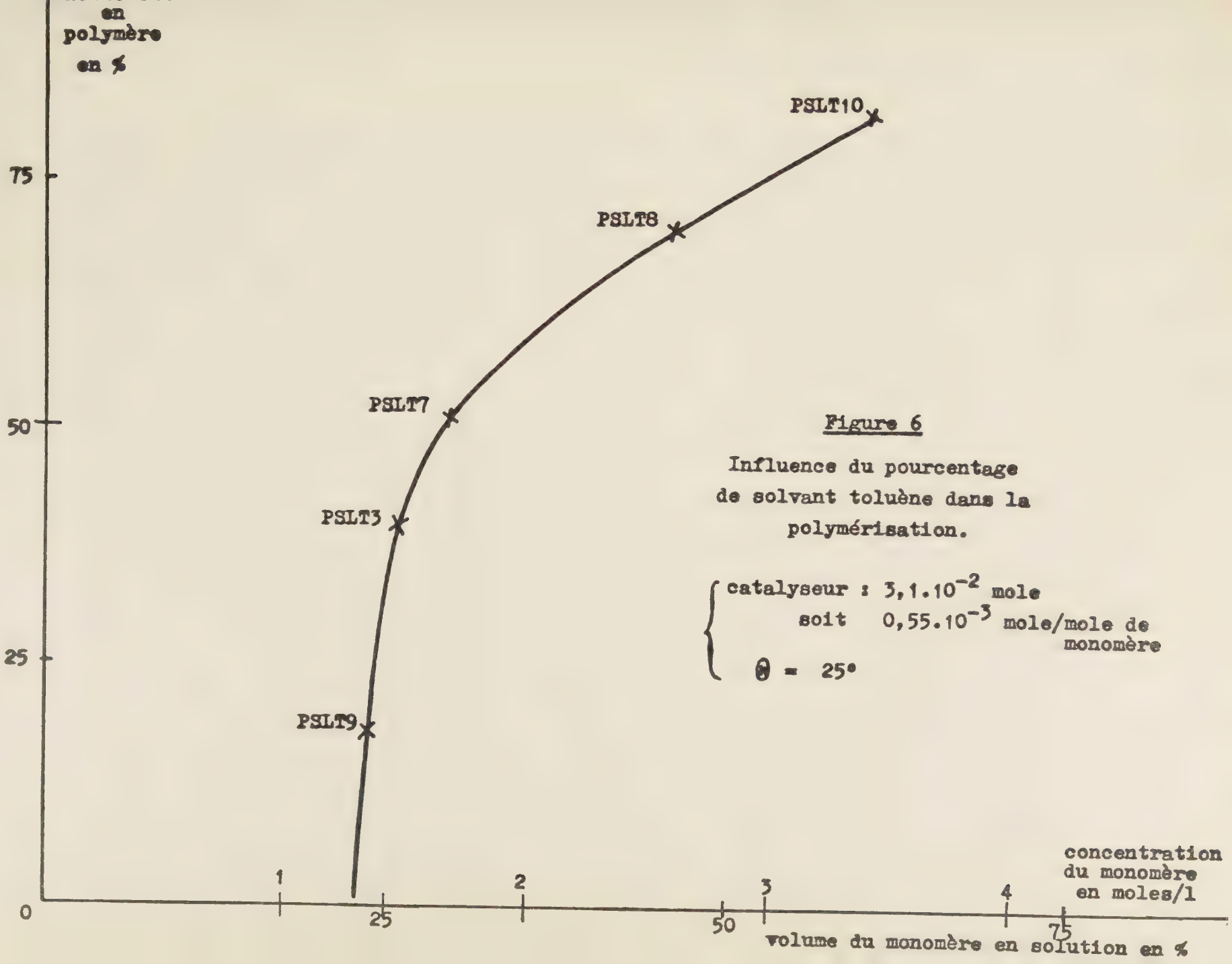


Figure 6

Influence du pourcentage de solvant toluène dans la polymérisation.

{ catalyseur : $3,1.10^{-2}$ mole
soit $0,55.10^{-3}$ mole/mole de monomère
$\theta = 25°$

4)- Influence de la nature du solvant :

Nous avons effectué quelques essais de polymérisation en solution dans le tétrahydrofuranne. Le catalyseur utilisé était le même que dans les cas précédents. La polymérisation donne des rendements inférieurs à ceux obtenus avec le toluène. Ainsi, une solution à 32 % en monomère ne produit qu'un peu d'huile visqueuse pour une concentration de catalyseur égale à $1,71 \cdot 10^{-3}$ ions K^+ par mole. Avec $5,7 \cdot 10^{-3}$ ions K^+ et 29,4 % de monomère, on n'obtient au bout de 40 minutes que 45,6 % de polymère à température ordinaire. Ces résultats semblent liés à un phénomène de dépolymérisation en milieu polaire.

5)- Dépolymérisation :

Comme cela avait déjà été constaté [5, 40], un polymère, abandonné en solution avec son catalyseur, peut subir une dépolymérisation plus ou moins poussée au bout d'un temps plus ou moins long.

Il semble qu'il en soit de même dans le cas de la polymérisation en solution dans le tétrahydrofuranne. Le polymère obtenu après 40 minutes de dépolymérisation avec un rendementde 45,6 % peut se dépolymériser si on l'abandonne en milieu tétrahydrofuranne. Si on dilue la solution de polymère (dont la concentration initiale en monomère était de 29,4 %) jusqu'à 21,6 %, on constate qu'il y a dépolymérisation présque totale en 48 heures (moins de 1 % de polymère restant). Si, au contraire, on concentre cette même solution jusqu'à une valeur de 46 % en monomère, on n'obtient malgré tout que 48,5 % de polymère au bout de 48 heures. Le phénomène est beaucoup moins marqué en solution toluénique.

La dépolymérisation peut d'ailleurs s'accompagner d'une dégradation qui peut conduire jusqu'au néopentyl glycol.

Expérience	Catalyseur en ion K^+	Monomère (moles)	% Catalyseur K^+ par mole monomère	Concentration du monomère (moles/l)	% monomère solution en volume	Rendement au palier (20 mn)	Remarques
PSLT 3	$3,1.10^{-5}$	$5,6.10^{-2}$	$0,55.10^{-3}$	1,56	27,8 %	39,2 %	polymère cireux
PSLT 4	$2,3.10^{-5}$	$5,6.10^{-2}$	$0,41.10^{-3}$	1,56	27,8 %	pas de polymérisation	-
PSLT 5	$3,1.10^{-5}$	$5,6.10^{-2}$	$0,56.10^{-3}$	1,55	27,4 %	40 %	polymère cireux
PSLT 6	$3,1.10^{-5}$	$5,6.10^{-2}$	$0,56.10^{-3}$	1,03	22,5 %	pas de polymère	après 17 h 38 % polym. huileux
PSLT 7	$3,1.10^{-5}$	$2,8.10^{-2}$	$1,1.10^{-3}$	1,69	30,3 %	50 %	polymère cireux
PSLT 8	$3,1.10^{-5}$	$5,6.10^{-2}$	$0,55.10^{-3}$	2,60	46,5 %	69,5 %	"
PSLT 9	$3,1.10^{-5}$	$5,6.10^{-2}$	$0,55.10^{-3}$	1,35	24 %	18 %	"
PSLT 10	$3,1.10^{-5}$	$5,6.10^{-2}$	$0,55.10^{-3}$	3,39	60,6 %	81,3 %	"

TABLEAU XIX : Polymérisation en solution toluénique à 25° - Influence de la concentration en monomère dans la solution.

E)- Polymérisation par le naphtalène sodium :

a)- Généralités :

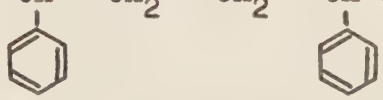
Le composé d'addition du naphtalène et du sodium a été utilisé pour la première fois comme amorceur de la polymérisation anionique du styrolène par SZWARC (54) en 1956. SZWARC et ses collaborateurs ont montré qu'il n'y avait pas de réaction de terminaison, que la masse moléculaire croissait par une nouvelle addition de monomère, et que cette masse moléculaire était donnée par la relation :

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]}{1/2[C]}$$

ce qui était interprêté par la suite de réactions suivantes :

$$\text{naphtalène}^- + \text{styrolène} \longrightarrow \text{styrolène}^- + \text{naphtalène}$$

$$2\ \text{styrolène}^- \longrightarrow\ :\ CH - CH_2 - CH_2 - CH\ :$$



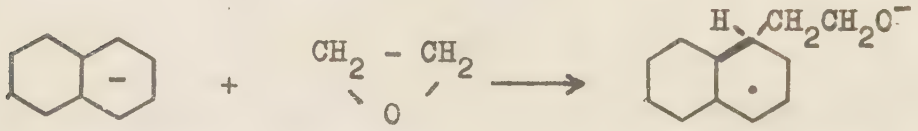
la réaction se poursuivant par croissance sur les carbanions.

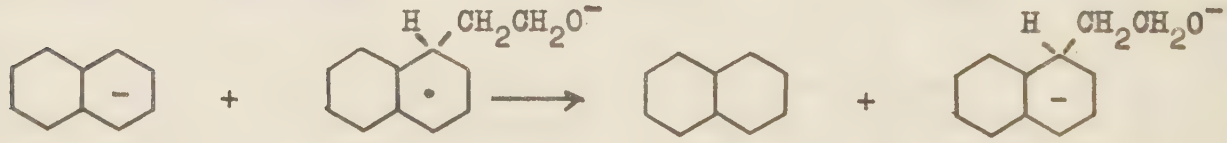
Depuis 1956, différents composés d'addition des métaux alcalins et des hydrocarbures aromatiques ont été utilisés pour provoquer la polymérisation de composés organiques à doubles liaisons. Une conséquence très importante de l'existence de ces "polymères vivants" réside dans la possibilité de synthèse de copolymères séquencés à très grand nombre de séquences, donc de propriétés physiques et chimiques variables à volonté. Nous ne développerons pas ce chapitre dont une mise au point a été faite par SIGWALT (55, 55 bis).

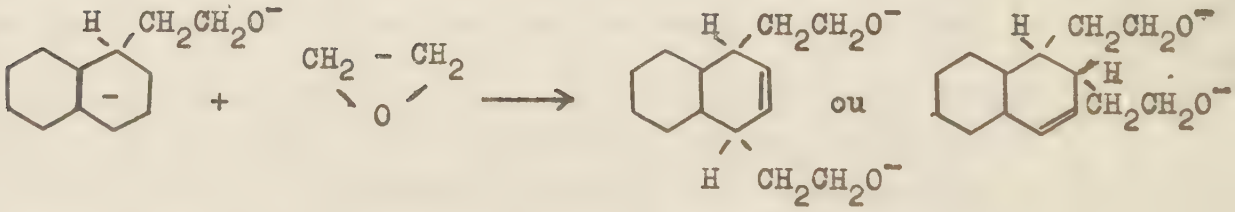
Si la polymérisation anionique de composés organiques à doubles liaisons par le naphtalène sodium ou des composés d'addition analogues a été, et continue d'être, longuement étudiée, il n'existe que très peu de travaux sur l'emploi du naphtalène sodium dans la polymérisation par ouverture de cycles.

Ce catalyseur a été employé par SZWARC [56] et DUDEK [57] pour la polymérisation de l'oxyde d'éthylène et par BOSTICK [52, 58] pour celle de l'octaméthyltétrasiloxane.

SZWARC et DUDEK montrent que d'après la stoechiométrie de la réaction, il faut deux moles d'initiateur pour former une mole de polymère. Une étude dans l'ultra violet prouve que la macromolécule contient au centre du dihydronaphtalène. On explique ceci par la suite de réactions suivantes :

(1) 

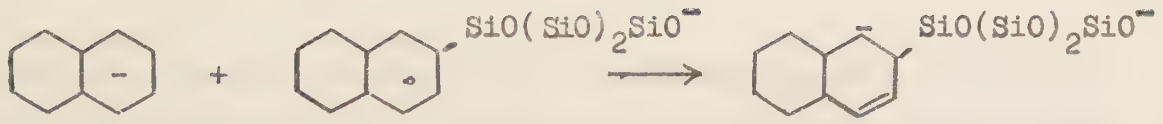
(2) 

(3) 

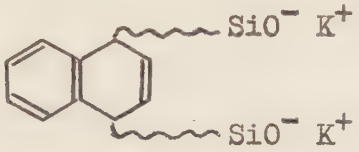
Les bianions formés dans la réaction (3) continuent ensuite la prapagation.

BOSTICK n'a pu obtenir de hauts polymères avec le naphtalène sodium, mais il a utilisé avec succès le naphtalène potassium. Le mécanisme qu'il a proposé est semblable au mécanisme d'addition de CO_2 sur le naphtalène sodium. Le groupement $O\text{-}Si(CH_3)_2$ dans le cycle siloxané est noté en abrégé SiO

(1)

(2) 

L'incorporation de dihydronaphtalène (seul le dérivé 1,2 a été indiqué sur les schémas (1) et (2)), s'accompagne d'une coloration brun rouge. Cette couleur persiste longtemps et n'est détruite qu'à plus haute température où il se produit une réaction avec le monomère restant qui donne un dianion silanolate incolore, tel que :



b)- Techniques expérimentales :

Nous avons adopté pour la polymérisation les techniques expérimentales élaborées par FONTANILLE et SIGWALT [55 bis].

Chaque molécule d'impureté terminant une chaîne macromoléculaire, il est nécessaire d'utiliser des réactifs absolument purs; ce qui nécessite la purification et la conservation du monomère, du solvant et du catalyseur dans des appareils entièrement scellés et exempts de rodages.

-Purification du monomère (fig. 7)

Le monomère, distillé sur colonne à bande tournante, puis conservé sur hydrure de calcium est introduit en A, à nouveau sur hydrure de calcium, sur lequel on le laisse réagir une nuit après avoir mis sous vide et scellé en 1 et 2.

On casse le joint fragile (a) et distille le monomère sous vide poussé dans le récipient B, maintenu dans l'air liquide, et qui contient également de l'hydrure de calcium introduit au préalable par R_1. On scelle en 3, dégaze, puis scelle en 4. Le monomère réagit une nuit sur hydrure de calcium, puis est distillé sous vide poussé en C au travers du joint fragile (b). C est plongé dans l'air liquide et contient du tamis moléculaire, préalablement

régénéré par chauffage à 300°. Après réaction d'une nuit sur tamis moléculaire, le monomère est distillé dans les ampoules graduées D, E, F et G scellées en 7, 8, 9 et 10. Ces ampoules seront montées directement sur l'appareil à polymériser.

-Purification du solvant :

Le tétrahydrofuranne est purifié sur naphtalène sodium d'après la technique utilisée au laboratoire [56].

-Préparation du catalyseur :

Le catalyseur est préparé par action de naphtalène sur le sodium dans le tétrahydrofuranne. Plusieurs tubes sont préparés en série.[55]

-Appareil de polymérisation (fig. 8)

Le tube servant pour effectuer la polymérisation (A) est plongé dans un vase Dewar transparent (R) à fond plat, qui permet d'utiliser un barreau aimanté (Q) et un agitateur magnétique (S). Il est en communication avec le vide d'une pompe à diffusion de mercure par le robinet O. Sur les rodages supérieurs, on adapte les tubes de catalyseur C_1 et C_2, le monomère (M), le solvant (S), l'agent terminateur de chaîne (méthanol distillé) T_A. Un thermomètre (P) donne la température du milieu. Sur le corps central du vase à polymérisation sont montés deux systèmes de prises (B) et (C), comprenant une éprouvette de 50 ml environ, préalablement graduée, surmontée d'un tube contenant l'agent terminateur de chaînes.

c)- Polymérisations :

Après avoir dégazé les parois par chauffage à la flamme et obtenu un bon vide, on ferme le robinet O et commence la polymérisation. Nous avons utilisé deux modes opératoires différents du fait du point de congélation assez élevé du monomère (-20°) et de son insolubilité dans le tétrahydrofuranne aux basses températures.

1)- Polymérisation par addition du monomère sur le catalyseur à froid :

On casse le joint fragile de l'un des tubes de catalyseur, qui est congelé dans l'air liquide au fond du vase (A). Puis, on casse le joint

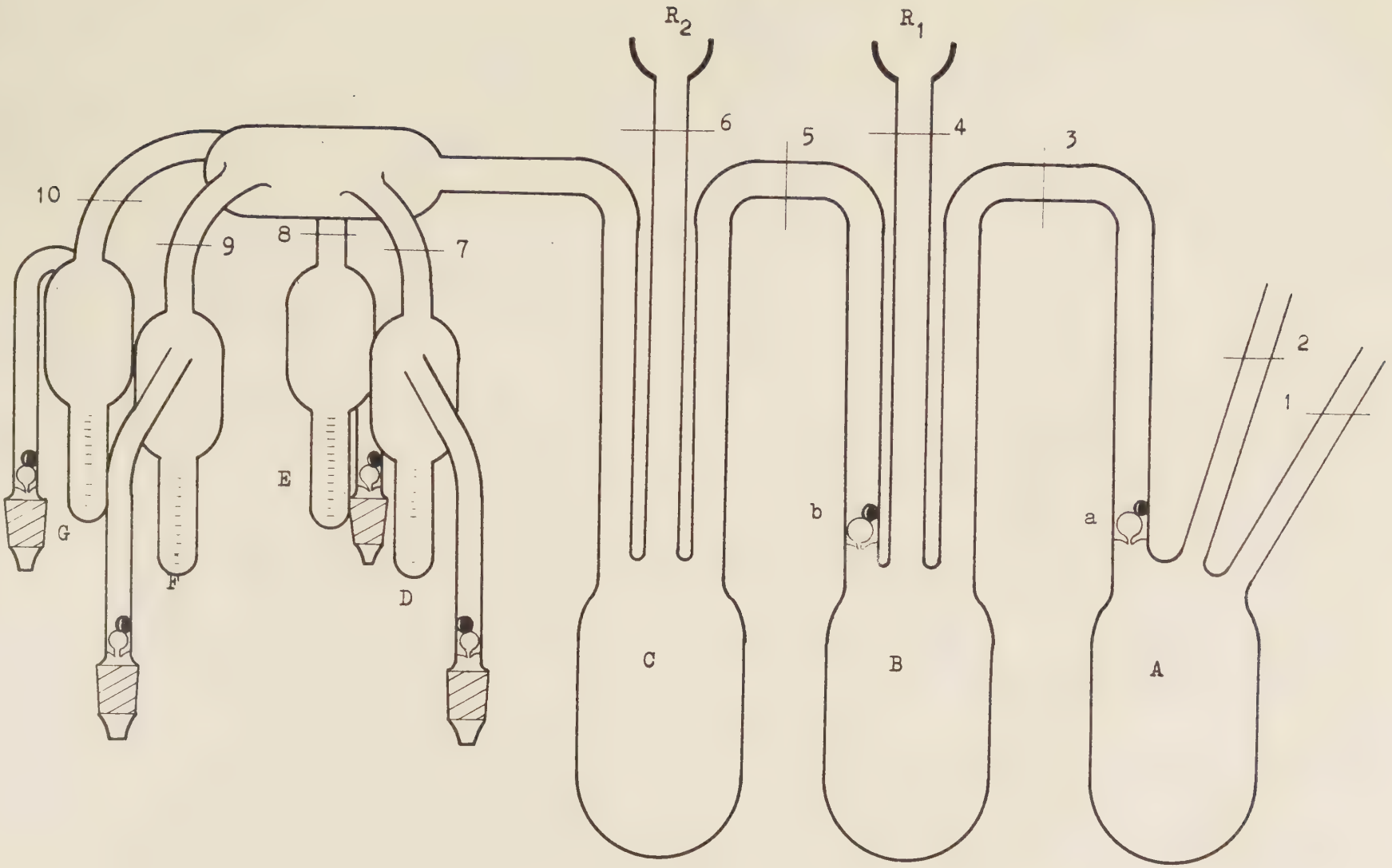


figure 7

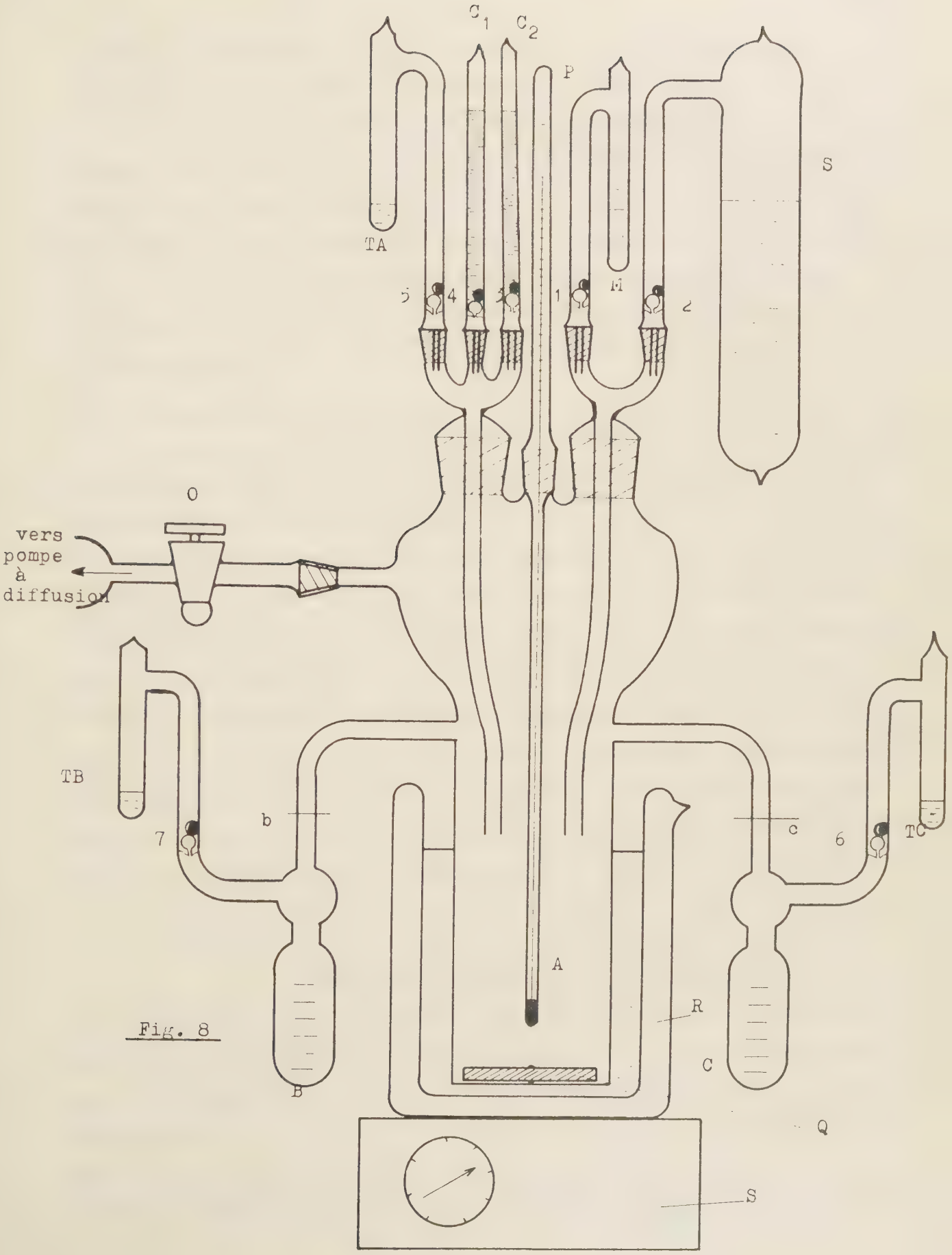


Fig. 8

fragile du monomère et distille celui-ci dans le vase (A) où il se condense sur les parois. L'appareil est dégazé une fois en ouvrant un peu le robinet O, puis on réchauffe progressivement le récipient. Le mélange fond en partie et reste hétérogène. La solution du catalyseur se liquéfie en premier et à l'interface du monomère solide, apparaissent des traces rouge-orangé. Lorsque le monomère est complètement dissous (vers -20° environ) la solution vire progressivement du vert au brun. A température plus élevée, elle passe au rouge intense. Cette coloration se conserve à température ordinaire plus de quarante huit heures. Elle n'est détruite que par introduction d'agents terminateurs.

2)- Polymérisation par addition de catalyseur sur le monomère congelé :

On distille d'abord le monomère et le rassemble bien au fond de l'appareil. Puis on casse le joint fragile du catalyseur qui se déverse sur le monomère solide à -70°. Il n'y a aucune modification de coloration. On rend la solution homogène par réchauffage progressif et agitation vive du milieu. A -20° environ, la solution prend une coloration brune, qui s'accentue au fur et à mesure que la température monte. A 0° environ, la coloration est franchement rouge. On prélève les prises, puis on les concentre en distillant une partie du tétrahydrofuranne, la prise étant maintenue à 0°, vers le récipient A, refroidi vers -20°. On scelle l'une des prises et amène l'autre à une concentration différente et on la scelle a son tour. Les deux solutions ont une couleur rouge sombre. On interrompt les chaînes au méthanol et précipite le polymère soit immédiatement, soit après quelque temps, suivant les expériences.

d)- Résultats :

Nous avons constaté qu'il y a polymérisation du (2,2 diméthylpropylène 1,3 dioxy) diméthyl silane par le naphtalène sodium. Cette polymérisation ne se produit pas à très basse température, elle ne débute qu'à -20° environ. A 0° environ, tout le catalyseur est consommé et la solution prend une couleur rouge intense caractéristique.

Comme dans le cas de la polymérisation par le siliconate de potassium, il semble exister une concentration limite inférieure du monomère,

au-dessous de laquelle la polymérisation ne se produit pas. Cette limite est située vers 25 % pour les polymérisations à 3-4°. Ainsi une solution à 2,3 % en monomère ne donne pas de polymère; par contre si on concentre cette solution, par évaporation de solvant pur, jusqu'à une valeur de 30,2 % en monomère, on obtient un rendement de 21 % en polymère. La polymérisation s'est produite quand on a dépassé la concentration limite en monomère. Quelques résultats de polymérisation sont portés dans le Tableau XX.

TABLEAU XX

Polymérisation par le naphtalène sodium à 3-4°

solvant : tétrahydrofuranne

Concentration en monomère (en volume)	Concentration du catalyseur ion Na^+ par mole de monomère	Rendement en polymère
2,3 %	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0
30,2 %	$1,8 \cdot 10^{-2}$	20,9 %
34,7 %	$5,5 \cdot 10^{-3}$	37,7 %
39,9 %	$2,27 \cdot 10^{-3}$	67 %

Le rendement polymère croît très rapidement quand la concentration en monomère croît au-delà de cette valeur limite.

Comme on le verra plus loin, il a été possible d'établir, à l'aide des poids moléculaires déterminés par diffusion de la lumière et des viscosités intrinsèques de plusieurs échantillons polydispersés, la relation suivante :

$$[\eta] = 5,7 \cdot 10^{-5} \overline{M_p}^{0,79}$$

Si on compare les degrés de polymérisation $\overline{DP}_p$ obtenus d'après cette formule avec les $\overline{DP}_n$ déduits à partir de la relation théorique (54,58):

$$\overline{DP}_n \text{th.} = \frac{[M]}{1/2[C]}$$

On trouve que les $\overline{DP}_p$ sont beaucoup plus grands que les $\overline{DP}_n$ correspondants. La comparaison de ces valeurs est donnée dans le Tableau XXI.

TABLEAU XXI

Masses moléculaires obtenues par Polymérisation à 3-4° par le naphtalène sodium.

[M]	[C]	$\overline{DP}_n$ th.	$[\eta]$	$\overline{DP}_p$	$\overline{DP}_n/\overline{DP}_p$ th.
$0,39.10^{-1}$	$6,2.10^{-4}$	126	0,30	320	2,5
$0,99.10^{-1}$	$3,36.10^{-4}$	590	1,43	1.560	2,5

De telles différences entre les $\overline{DP}_n$ et les $\overline{DP}_p$ peuvent s'expliquer soit par une distribution étalée des masses moléculaires, soit par un blocage prématuré de la croissance de courtes chaînes du polymère, comme cela a déjà été envisagé dans la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle (60).

De toute façon, il semble bien que nous soyons en présence d'une réaction de polymérisation sans terminaison, puisque la masse moléculaire croît proportionnellement à la quantité de monomère consommé, et de façon inversement proportionnelle à la quantité de catalyseur.

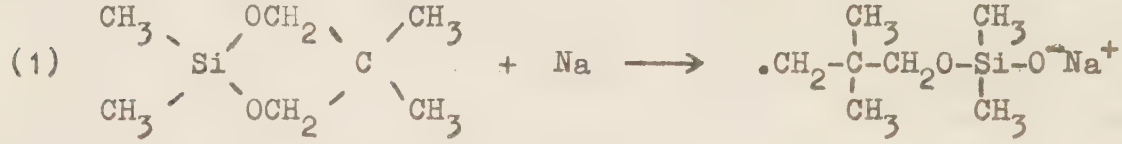
Notons, qu'il peut se produire, comme dans le cas des polymérisations par le siliconate de potassium, des dégradations de polymères dans certaines conditions. En particulier, si on abandonne les solutions de polymères, correspondant à des concentrations à 30 % en monomère, durant seize heures en présence d'un terminateur de chaîne, comme le méthanol, il se produit une dégradation du polymère, qui conduit jusqu'au néopentyl glycol. Il faut donc précipiter immédiatement le polymère, après avoir arrêté la polymérisation, si l'on veut éviter une dégradation ultérieure.

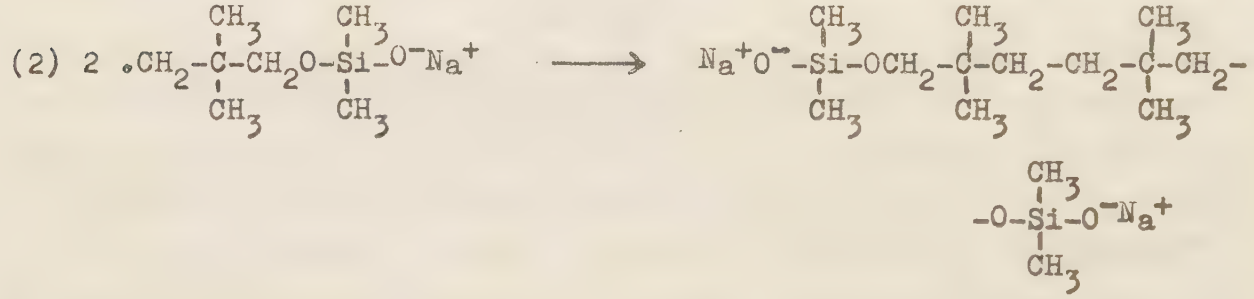
F/- Mécanismes de réaction :

Il est possible de proposer, sur la base des résultats obtenus, des mécanismes de polymérisation pour chacun des cas particuliers étudiés :

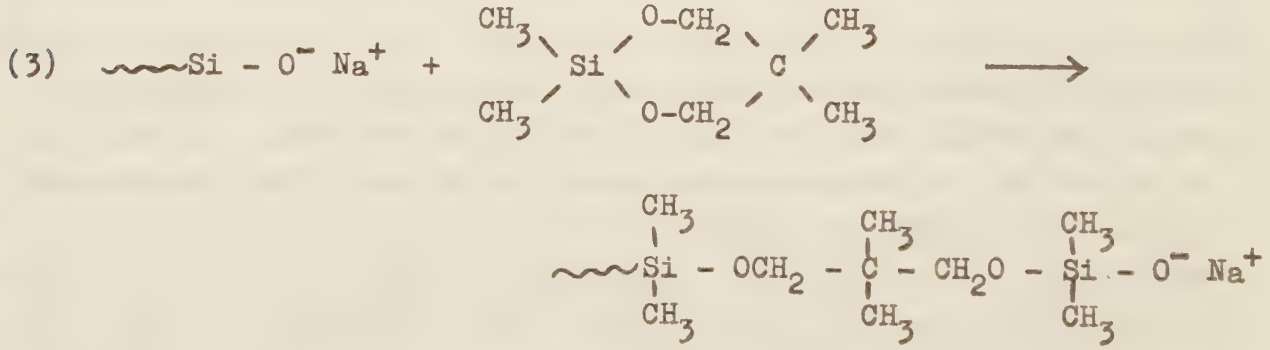
1°)- Polymérisation par le sodium :

Le mécanisme le plus probable consiste en une ouverture du cycle du monomère avec formation d'un ion radical qui se dimérise:



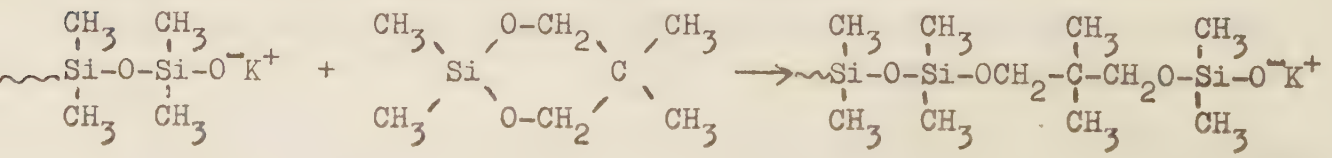


La polymérisation s'effectue ensuite sur les extrémités silanolates par le mécanisme classique d'insertion du monomère cyclique sur chacune des extrémités ioniques :



2°)- Polymérisation par le siliconate de potassium :

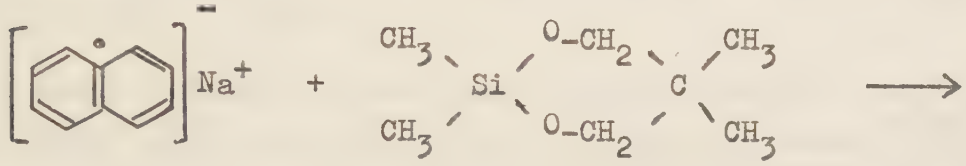
Le mécanisme se ramène à la dernière phase du cas précédent, c'est-à-dire à une insertion de monomère sur une extrémité ionique :



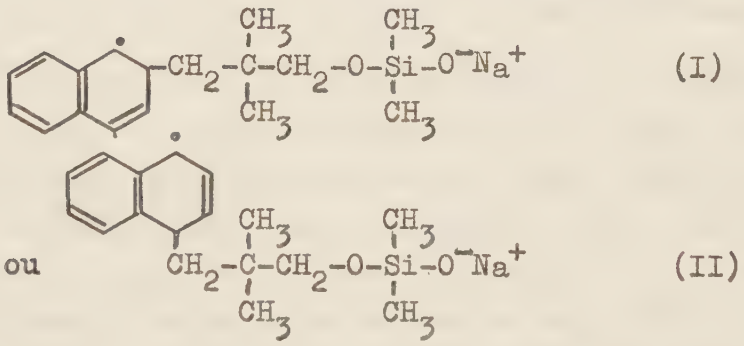
Le polymère obtenu est donc formé d'une courte séquence de polysiloxane sur les extrémités duquel se produit la croissance de chaînes de polymère obtenu par ouverture du cycle monomère.

3°)- Polymérisation par le naphtalène sodium :

L'intense coloration rouge observée au cours de la polymérisation laisse supposer l'existence d'un carbanion en bout de chaîne. On peut prévoir un mécanisme analogue à celui proposé par BOSTICK [52] pour la polymérisation de l'octaméthyltétrasiloxane. La suite de réactions suivantes peut être proposée :



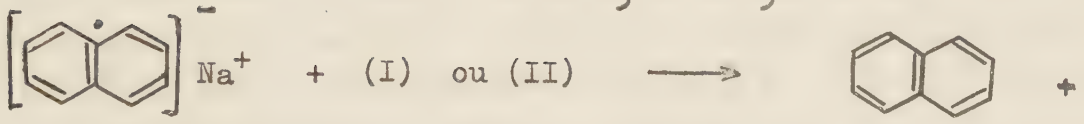
(1)



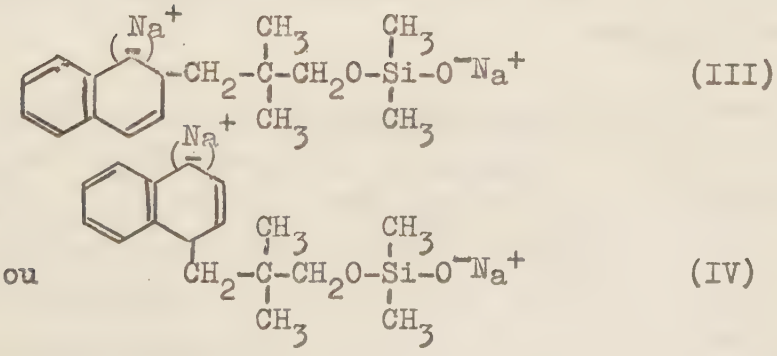
(I)

ou

(II)



(2)

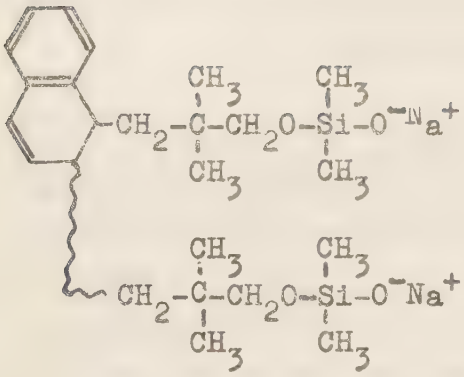


(III)

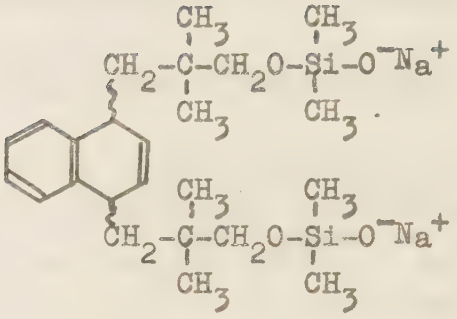
ou

(IV)

Le deuxième carbanion, formé par réaction avec une seconde molécule de naphtalène sodium, peut éventuellement amorcer lui-aussi la polymérisation du monomère. Dans ce cas, nous aurons des produits du type :



ou



(V) (VI)

Ces produits à ions terminaux silanolates doivent être incolores. Cependant la persistance de la coloration rouge indique que tous les carbanions formés par la réaction (2) n'ont pas réagi de cette façon, dans les conditions opératoires utilisées.

Pour vérifier l'hypothèse de la fixation de l'initiateur sur le polymère, nous avons effectué une étude d'absorption ultra violette sur le polymère dont nous avons donné les caractéristiques dans le tableau XXI. Pour cet échantillon, dont le $\overline{DP}_p$ = 320, le $\overline{DP}_n$ calculé est égal à 126 (réaction 2 seule), si deux molécules de monomères sont consommées par molécule de polymère formée. Si une seule molécule d'initiateur est consommée par molécule de polymère (réaction 1 seule), le $\overline{DP}_n$ = 63. On peut aussi envisager une dimérisation des radicaux formés selon la réaction 1, donnant un dérivé dimère du dihydronaphtalène.

Le polymère étudié a été précipité par le méthanol, redissous dans le chloroforme et reprécipité cinq fois afin d'éliminer totalement le naphtalène libre. Son spectre ultra-violet présente un maximum d'absorption à 2.830 Å, avec un coefficient d'extinction molaire ε = 8 (pour le poids moléculaire du dihydronaphtalène = 106). Ce maximum est différent de ceux de 1-2 dihydronaphtalène ($\varepsilon_{2.600\ Å}$ = 9.800) et du 1-4 dihydronaphtalène ($\varepsilon_{2.740\ Å}$ = 660), mais la substitution peut modifier la fréquence. Si on admet que le maximum est dû à la présence d'un dérivé substitué du 1-4 dihydronaphtalène,

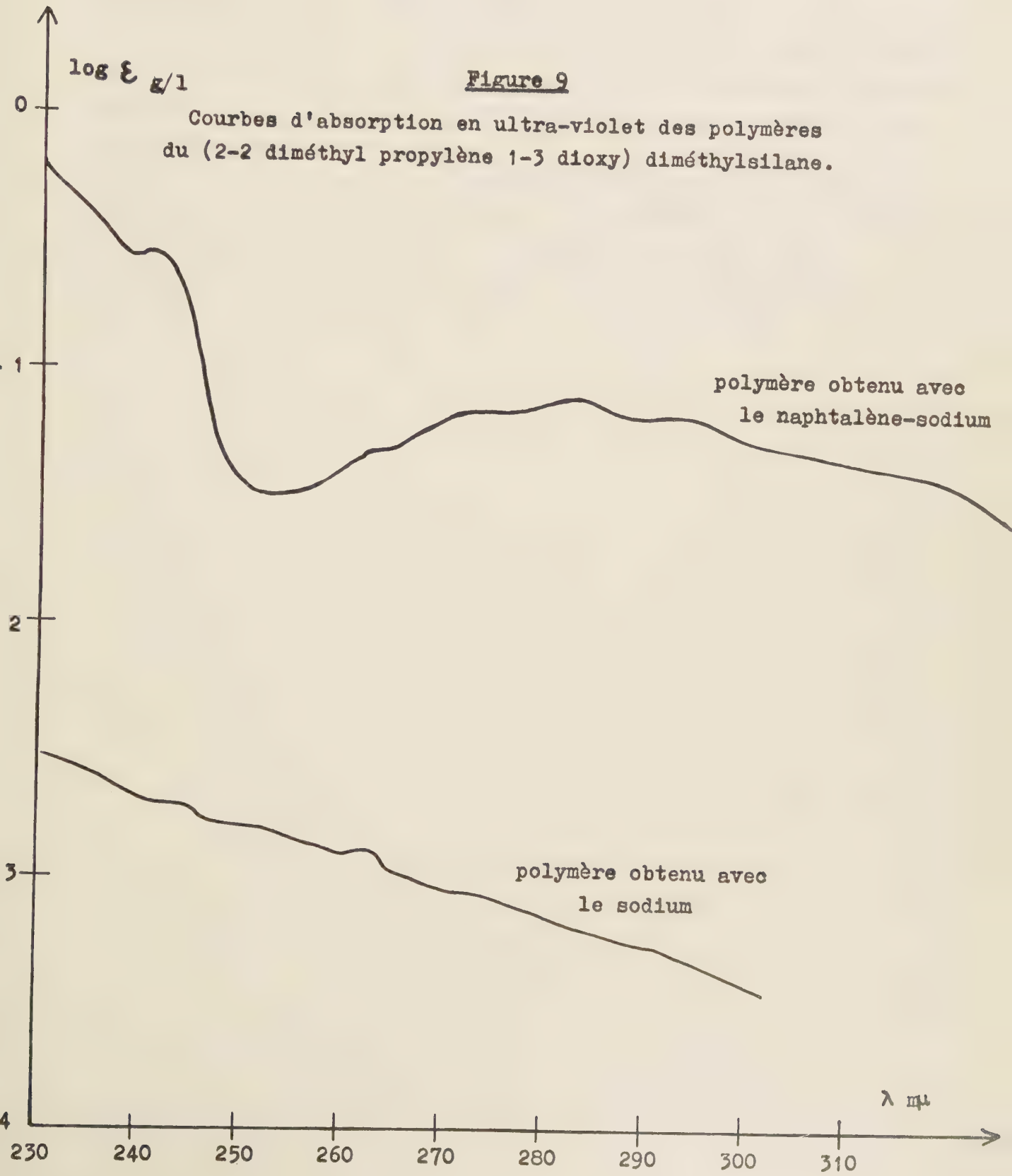


Figure 9

Courbes d'absorption en ultra-violet des polymères du (2-2 diméthyl propylène 1-3 dioxy) diméthylsilane.

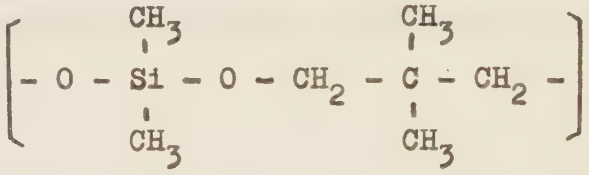
ceci correspondrait à une molécule d'initiateur pour environ 80 molécules de monomère ($\overline{DP}_n = \frac{660}{8} \sim 80$). Cette valeur de $\overline{DP}_n$ sera plus élevée si des dérivés du 1-2 dihydronaphtalène sont présents. Son ordre de grandeur est compatible avec les valeurs des degrés de polymérisation de cet échantillon indiquésplus haut. D'après ces valeurs, nous pouvons supposer qu'il y a une bien plus grande proportion de composés du 1-4 dihydronaphtalène dans le polymère. Les courbes d'absorption en ultra violet des échantillons de polymères étudiés sont représentées sur la figure 9. On porte $\log \varepsilon' = f(\lambda)$ Le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon = 106\ \varepsilon'$ si on admet que l'absorption est celle d'un dérivé du dihydronaphtalène (PM = 106).

C H A P I T R E V I

PROPRIETES DES POLYMERES OBTENUS

1°)- Propriétés Physiques :

Les polymères que nous avons obtenus contiennent le motif monomère :



Ce sont en général des cires incolores qui fondent à des températures relativement basses quand elles sont de masse moléculaire peu élevée. Ainsi, les produits de viscosité intrinsèque 0,2 à 0,4 (PM = 30.000 à 70.000) fondent vers 40° et collent aux doigts quand on les manipulent. Les polymères de haute viscosité intrinsèque 1,4 à 1,8 (PM ≐ 300.000 à 500.000) fondent à environ 45°. Ce sont des cires dures, qui ont une cassure nette. Avant leur fusion cristalline, elles passent par un stade visqueux intermédiaire et deviennent fluides au-dessus de 100°. Les polymères de bas poids moléculaires, de viscosité intrinsèque inférieure à 0,1 (soit PM < 2.000 environ) sont des huiles incolores visqueuses, d'indice de réfraction voisin de $n_D^{20} = 1,435$.

Tous ces polymères sont insolubles dans l'eau. Par contre, ils se dissolvent dans la plupart des solvants organiques usuels, tels que l'éther de pétrole, l'heptane, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, la tétraline, le cyclohexane, le tétrahydrofuranne, etc...

Ils sont moins solubles dans l'alcool et l'acétone. Il semble se produire des réactions de dégradation partielle, dans certains solvants tels que le sulfure de carbone.

Les polymères sont peu sensibles à l'action de l'eau. Ils sont par contre attaqués par les acides à chaud. La dégradation à chaud par l'acide sulfurique concentré conduit à la silice : c'est la méthode de dosage de silicium que nous avons employée pour caractériser nos produits (1, 2, 3, 6).

Dosage du silicium :

0,1 à 0,2 g de polymère est chauffé dans un creuset de platine, sur une très faible flamme (au bain de sable) pendant deux heures avec 1 ml d'acide sulfurique concentré, jusqu'à cessation de dégagement de fumées. On calcine ensuite pendant une heure sur un bec Mecker en chauffant le creuset au rouge. Le poids de silice en fin de calcination permet de connaître le taux de silicium dans l'échantillon analysé.

2°)- Cristallinité :

Tous les polymères cireux que nous avons obtenus sont cristallins. Leur cliché de diffraction Debye-Scherrer est particulièrement net. Cette cristallinité ne dépend pas de l'origine du polymère et de son processus de polymérisation. On a pu comparer des produits obtenus par ouverture de cycle à l'aide de soude, de sodium, siliconate de potassium et naphtalène sodium : ils présentent les mêmes raies caractéristiques. Le degré de polymérisation n'affecte que très peu la netteté de certaines raies.

Les distances réticulaires mesurées pour un échantillon polymérisé par le sodium (viscosité intrinsèque : 1,8 ; PM$\sim$ 500.000)(fig. 10) sont les suivantes :

d Å					
11,4	10,3	6,0	5,6		raies intenses
4,6	3,8	3,4	3,0	2,7	raies faibles

3°)- Masses moléculaires :

Pour déterminer la relation $[\eta] = K M^{a}$ reliant la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire des polymères, nous avons procédé à des mesures de masses moléculaires par diffusion

de lumière sur différents polymères, en solution dans le benzène. L'incrément d'indice dans le benzène est égal à : $\frac{dn}{dc} = 0,066$ (Tableau XXII).

TABLEAU XXII

Masses moléculaires et viscosités intrinsèques de différents polymères.
(Mesures dans le benzène)

Nature du polymère	$[\eta]$ 25° C_6H_6	$\log[\eta]$	$\log \overline{M_p}$	$\overline{M_p}$
PSL 8	0,220	-0,658	4,491	31.000
PSL 4	0,405	-0,393	4,88	76.000
PSDL 3	0,493	-0,307	4,97	93.000
PNS 4/4	1,42	0,152	5,56	320.000
PS 2R	1,78	0,250	5,68	480.000

D'après ces valeurs, on peut construire la courbe log M en fonction de log $[\eta]$ (figure 11). C'est une droite dont la pente est $\alpha = 0,79$ et l'ordonnée à l'origine $- 6,24$, soit : $K = 5,7.10^{-5}$, ce qui donne

$$[\eta] = 5,7 \cdot 10^{-5} \overline{M_p}^{0,79} \qquad (1)$$

Cette relation est à rapprocher de l'équation de BARRY [32] pour les masses moléculaires des polysiloxanes dans le toluène :

$$[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} \overline{M_p}^{0,66} \qquad (2)$$

Si on compare les masses moléculaires obtenues pour nos produits par la relation (1) et ceux que l'on pourrait calculer à partir de l'équation de BARRY (2), on voit que l'ordre de grandeur est conservé (Tableau XXIII), mais nos polymères paraissent beaucoup plus rigides et plus en extension ($\alpha \longrightarrow 1$). Ceci est en accord avec leur structure cristalline prononcée.

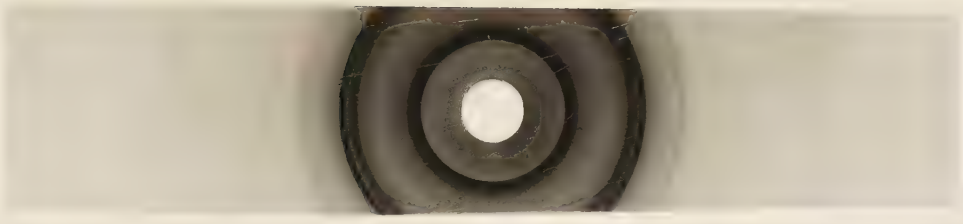


Figure 10

Cliché de Debye-Scherrer du Polymère.

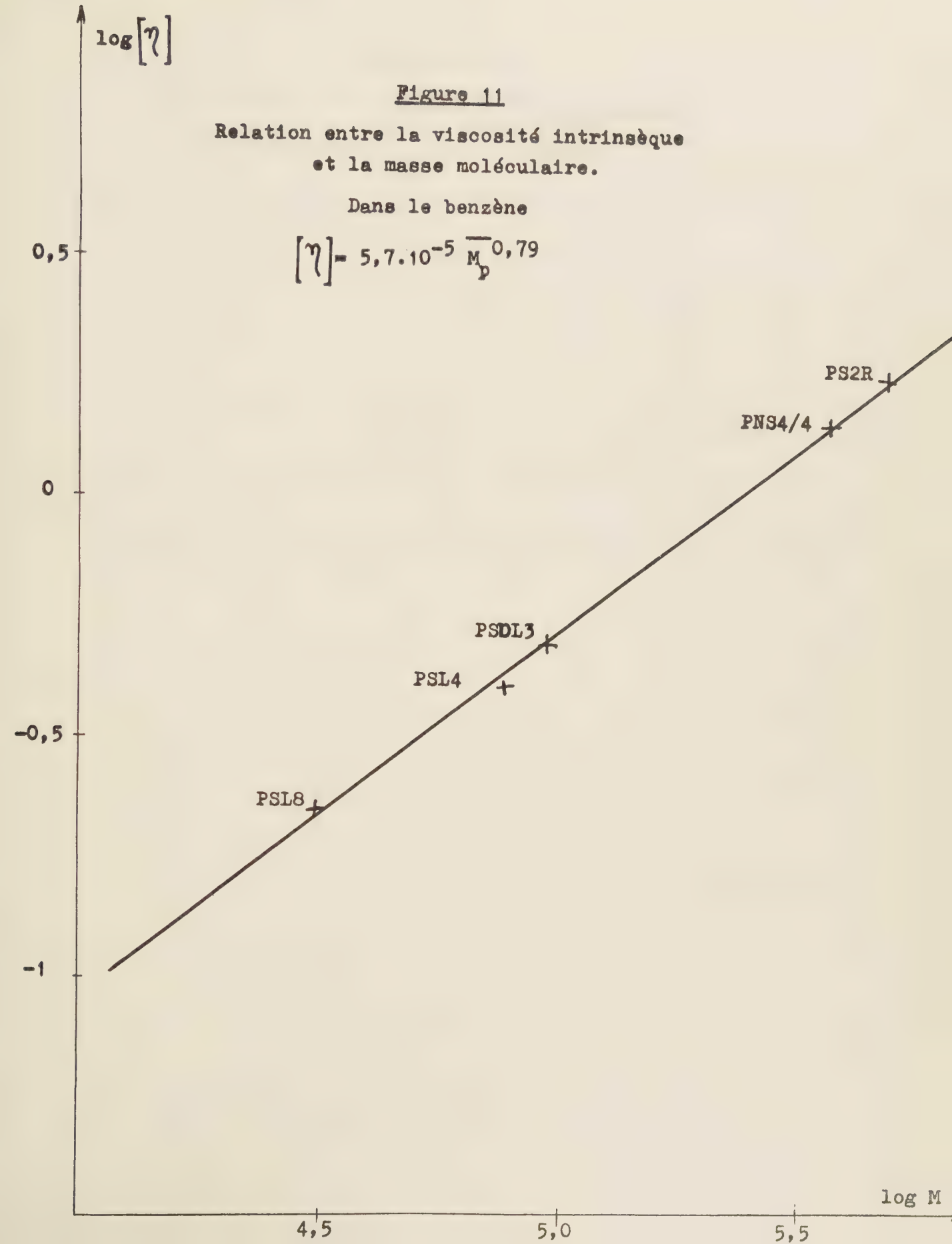


Figure 11

Relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire.

Dans le benzène

$$[\eta] = 5{,}7.10^{-5}\ \overline{M}_p^{0{,}79}$$

TABLEAU XXIII

Comparaison des masses moléculaires obtenues avec celles calculées par la relation de BARRY

Viscosité intrinsèque du polymère	Relation (1)	Relation (2)
0,220	31.000	39.000
0,493	93.000	123.000
1,42	320.000	590.000
1,78	480.000	840.000

Les polysiloxanes sont au contraire plus souples. Les différences sont beaucoup plus accusées pour les hauts poids moléculaires.

C H A P I T R E VII

ETUDE INFRA-ROUGE DES MONOMERES ET DES POLYMERES

Nous avons entrepris l'étude spectrographique infra-rouge de cette série de propylène dioxysilanes. Elle pouvait nous apporter une confirmation de la cyclisation du monomère. Il nous semblait utile d'autre part d'effectuer une rapide comparaison monomère-polymère.

Toutefois, étant donné le caractère nouveau de nos produits, nous avons jugé intéressant d'étendre ce travail à une attribution plus complète des bandes d'absorption du monomère tétraméthylé et de son polymère, plus particulièrement dans le domaine des vibrations C-H de valence.

PARTIE EXPERIMENTALE

1°)- Appareillage :

- Région 2-4 µ

Perkin-Elmer 21
Prisme CaF_2 ; fente spectrale max. : 5 cm^{-1}
Etalement : 20 cm/µ
Vitesse de défilement : minimum.

- Région 4-15 µ

Perkin-Elmer 21
Prisme NaCl ; fente spectrale max. : 3 cm^{-1}
Etalement : 10 cm/µ
Vitesse de défilement : minimum.

2°)- Mode opératoire :

Les échantillons utilisés étaient fraîchement distillés. Le monomère tétraméthylé a été distillé sur colonne à bande tournante.

Les spectres ont été effectués à l'état pur sous une épaisseur d'environ 10 μ pour les produits 1 à 6. Le monomère tétraméthylé, son polymère, ainsi que les produits 7 et 8, auxquels nous nous sommes plus particulièrement intéressés, ont été étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, en cuve de 50 ou 100 μ sans compensation, et avec une concentration de 0,42 molé/l. Nous avons déterminé pour ces derniers les coefficients d'extinction moléculaire apparents.

II/- RESULTATS

La région des valences C-H (3.000 - 2.750 cm^{-1}) n'a été étudiée avec précision que pour le monomère tétraméthylé, son polymère, et les composés 7 et 8.

Nous avons représenté les courbes du coefficient d'extinction moléculaire apparent en fonction de la fréquence : $\varepsilon^a_\nu = f(\nu)$ (Tableau XXIV et fig. 12, 13, 14).

La région 1.500-700 cm^{-1} n'a été donnée en ε^a_ν que pour le monomère et son polymère. Les spectres des autres composés ont été donnés en transmission (fig. 15).

Aucun échantillon n'absorbe dans la région 2.750-1.500 cm^{-1}, à l'exception de 7 et 8 qui présentent dans ce domaine des fréquences caractéristiques des groupements phényle ou cyclopropyle que nous ne considèrerons pas.

L'ensemble des attributions des bandes d'absorption du monomère et du polymère est représenté dans le tableau XXIV.

III/- DISCUSSION DES RESULTATS

A/- Cyclisation dans le monomère :

Celle-ci a été immédiatement confirmée par l'absence de vibrateur O-H dans les molécules des composés fraîchement préparés. On a noté toutefois l'apparition d'une faible bande vers 3.400 cm^{-1} dans les spectres de produits conservés

ε_ν^a Monomère l, mole^{-1}, cm^{-1}	ν Monomère cm^{-1}	Groupe	Attribution	ν Polymère cm^{-1}	ε_ν^a Polymère l, mole^{-1}, cm^{-1}
106	2.981	$C(CH_3)_3$	ν_{as} C-H	2.983	81,3
235	2.966	$C(CH_3)_2$ et $Si(CH_3)_2$	ν_{as} C-H	2.963	170
110	2.932	$C(CH_3)_2$	ν_s C-H	2.939	97
149	2.918	$Si(CH_3)_2$ et CH_2-O-	ν_s C-H de $Si(CH_3)_2$ et ν_{as} C-H de CH_2-O-	2.913	119
110	2.873	$C(CH_3)_2$	ν_s C-H	2.871	130
149	2.861	CH_2-O-	ν_s C-H		
	1.477 1.470	CH_2-O-	δ C-H (cisail.)	1.480 1.467	
	1.450 1.437	$C(CH_3)_2$	δ_{as} CH_3	1.455	
114	1.398	$Si(CH_3)_2$	δ_{as}	1.400	96
80	1.366	$C(CH_3)_2$	δ_s CH_3	1.360	87
39	1.354	?			
30	1.306	CH_2-O-	balancement (wagging) du C-H	1.298	40
160 438	1.262 1.254	$Si(CH_3)_2$	δ_s CH_3	1.254	389
160	1.212	$C(CH_3)_2$	liée au C-CH_3 ν_{as} C-C	1.227	43
			?	1.189	50

TABLEAU XXIV (suite)

ε_ν^a Monomère $l, mole^{-1}, cm^{-1}$	ν Monomère cm^{-1}	Groupe	Attribution	ν Polymère cm^{-1}	ε_ν^a Polymère $l, mole^{-1}, cm^{-1}$
868 77	1.096 1.057	Si-O-C	ν_{as} Si-O-C	1.104 1.089	456 562
			?	1.048	
			?	1.039	84
453	1.017	$C(CH_3)_2$	liée au C $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ ν_{as} C(C)(C)	1.003	115
156	942	$C(CH_3)_2$	ν_s C(C)(C)	942	47
			?	930	52
251	908	?	?	912	141
513 696	863 850	$Si(CH_3)_2$	ρ_{as} CH_3	872 852	436 428
536	798	Si-O-C	ν_s Si-O-C	800	363
122	778	?			
102	757	$Si(CH_3)_2$	ρ_s CH_3	761	33
50	722	CH_2 (O) $Si(CH_3)_2$	ρ CH_2 et ν_{as} Si(C)(C)		

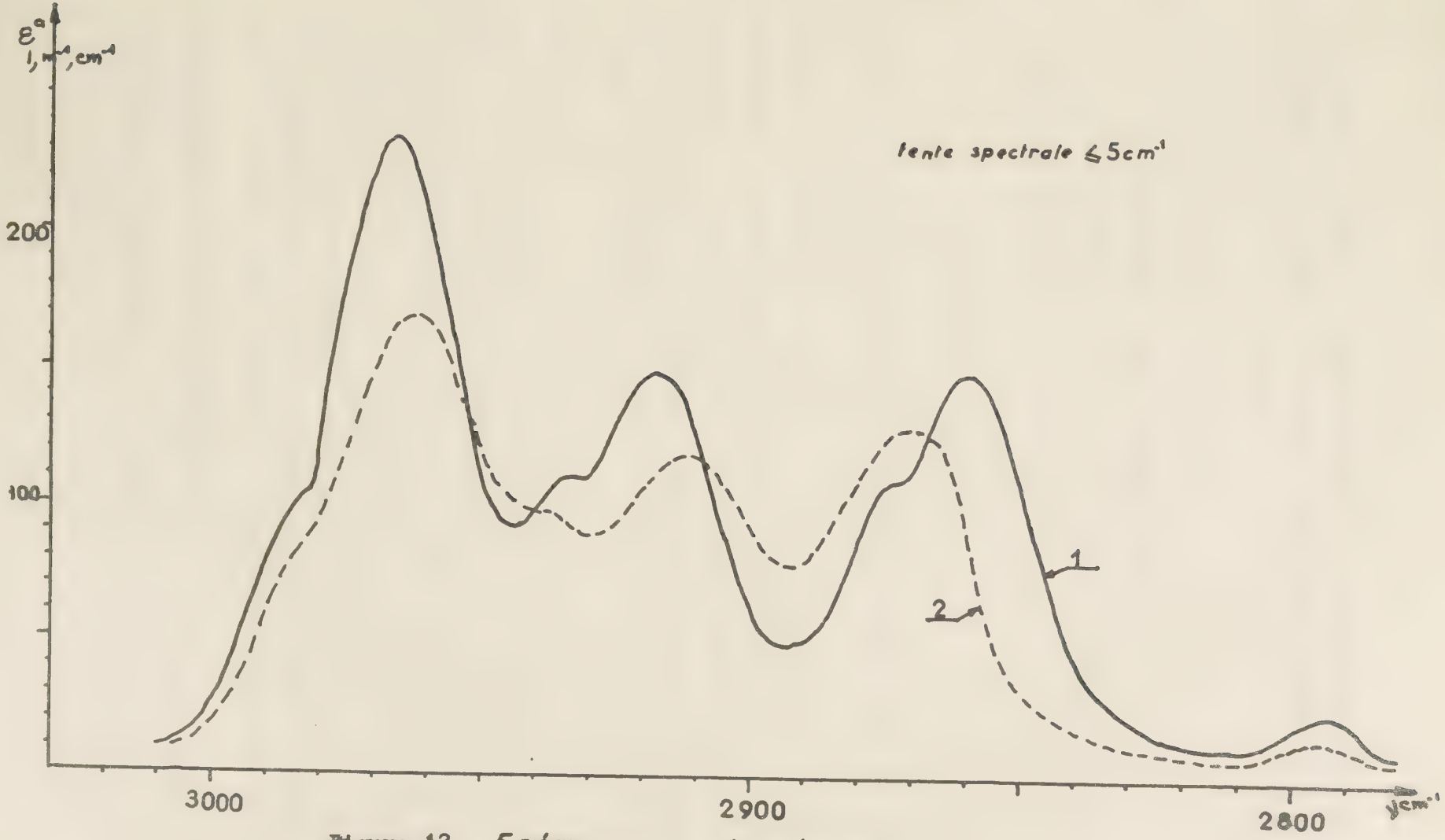


Figure 12 Fréquences de valence C-H

1_ monomère tétraméthylé
2_ polymère

un certain temps. Ce phénomène est particulièrement net dans le cas du composé diphénylé et indique une légère ouverture de cycle lorsque la molécule est encombrée.

B/- Etude du monomère tétraméthylé :

1°)- Vibrations C-H de valence (fig. 13)

La molécule contient trois types de vibrateurs C-H :

- groupements méthyles de $Si(CH_3)_2$
- " " " $C(CH_3)_2$
- " méthylène " $-CH_2-O-$

Nous devons donc attendre une fréquence asymétrique et symétrique pour chaque type de vibrateur.

WRIGHT et HUNTER [61] signalent que l'activité du vibrateur C-H diminue fortement quand il est fixé sur un silicium au lieu d'un carbone. La liaison Si^+-C^- possède selon ces auteurs 12 % de caractère ionique, ce qui diminue, par effet inductif, le moment du dipôle C-H, et ce phénomène est encore plus prononcé lorsque le silicium est fixé à des oxygènes.

Nous avons voulu séparer les diverses fréquences et nous rendre compte des activités relatives des méthyles fixés au carbone et de ceux fixés au silicium. Pour cela nous avons effectué les spectres du monomère et des composés 7 et 8, dans des conditions rigoureusement analogues. Le spectre du composé 7 ne doit plus présenter d'absorption correspondant au groupe $Si(CH_3)_2$, tandis que celui du composé 8 ne doit plus présenter de bandes du groupe $C(CH_3)_2$ et que les bandes C-H des phényles et du cyclopropyle apparaissant au-dessus de 3.000 cm^{-1} ne doivent pas encombrer le domaine d'investigation.

Vibrations C-H du groupe isopropyle :

Les spectres présentent trois massifs : { 2.981-1.966 cm^{-1} ; 2.932-2.918 " ; 2.873-2.862 " }

L'absence du groupe isopropyle provoque la disparition des trois épaulements 2.981, 1.932 et 2.873, ainsi qu'un important affaiblissement de la bande à 2.966 cm^{-1}. Ces fréquences correspondent donc aux vibrations de valence C-H isopropyliques et il est logique d'attribuer les valeurs 2.981 et 2.966 à la fréquence asymétrique et les valeurs 2.932 et 2.873 à la fréquence symétrique.

La fréquence 2.966 correspond aux valeurs de la fréquence asymétrique CH_3, généralement indiquée pour les composés hydrocarbonés. L'épaulement à 2.981 serait la fréquence asymétrique perturbée par la présence d'oxygène dans la chaîne. NOLIN et JONES [62] indiquent une telle fréquence dans le cas de l'acétate d'éthyle.

Les fréquences ν_s sont également en plein accord avec la littérature ; la bande à 2.932 pouvant être le couplage de la ν_s avec l'harmonique d'une déformation [62].

Vibrations C-H du groupe diméthylsilyle :

L'examen des spectres 1 et 2 de la figure 13 indique que la bande à 2.966 est affaiblie lorsque la molécule ne possède plus le groupe diméthylsilyle (spectre 2), ce qui montre que cette bande correspond également au CH_3 fixé sur le silicium.

Il en est de même de la bande à 2.918. On retrouve ces deux fréquences dans le spectre du composé cyclopropylé (3, fig. 13). La bande à 2.966 de ce dernier produit correspond à la ν_{as} C-H du $Si(CH_3)_2$.

Si on considère les ε^a_{max} de cette bande dans les trois spectres, on constate bien que l'on a approximativement pour le composé tétraméthylé $\varepsilon^a_1 = \varepsilon^a_2 + \varepsilon^a_3$, ce qui confirme la double origine de cette bande.

La bande à 2.918 ne disparaît pas totalement lorsque l'on supprime le groupe diméthylsilyle : la fréquence attendue ν_{as} C-H de CH_2 est très voisine, et il y a tout lieu de penser que l'absorption à 2.918 est due principalement à cette dernière vibration, car la

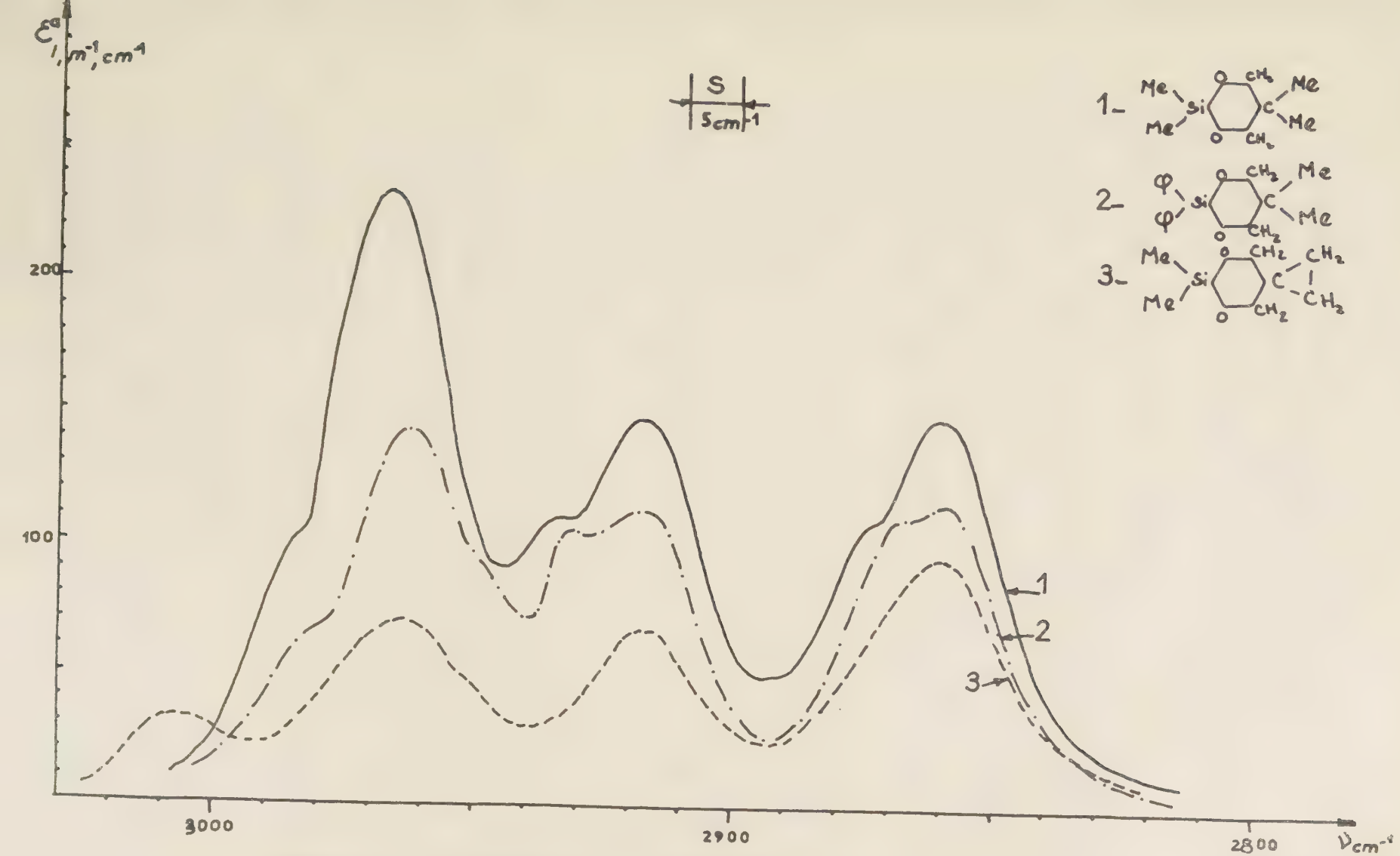


Figure 13 : ABSORPTION COMPAREE

Région des valences C-H , de 2800 à 3000 cm^{-1}

appareil PE 21
F_2 Ca

$\nu_{as}Si(CH_3)_2$ est logiquement beaucoup moins intense. On peut donc seulement dire que la $\nu_{as}Si(CH_3)_2$ se trouve entre 2.910 et 2.918. Ces résultats sont également en accord avec ceux indiqués dans la littérature (66, 67, 68).

Vibrations C-H du groupe $CH_2\{O\}$:

Le spectre 2 de la figure considérée montre deux maximums autres que ceux correspondant aux vibrations de $C(CH_3)_2$ = 2.918 et 2.861 cm^{-1}. Comme nous l'avons vu plus haut, il est vraisemblable que la bande à 2.918 cm^{-1} corresponde à la $\nu_{as}CH_2O$ tandis que celle à 2.861 cm^{-1} soit celle de la vibration symétrique. Ces deux bandes sont observées dans toutes les molécules possèdant un groupe CH_2 (63, 64, 65).

Toutefois, NOLIN et JONES (62) indiquent des fréquences de valence C-H méthyléniques perturbées par l'oxygène, dans le cas d'une molécule contenant $Et\{O\}$ = 2.962 et 2.906 cm^{-1}. L'absence d'absorption à 2.900-2.905 cm^{-1}, dans notre cas, semblerait indiquer que les vibrations méthyléniques que nous observons ne sont pas perturbées et qu'elles correspondent bien aux valeurs que nous donnons plus haut.

2°)- Région 1.500-700 cm^{-1} (fig. 14 et 15) :

Il nous a été difficile d'effectuer une attribution complète et certaine des bandes, étant donné la complexité du spectre. Toutefois, la comparaison des transmissions de la série de propylène dioxysilanes substitués nous a permis de proposer un certain nombre d'attributions, en accord d'ailleurs avec les résultats obtenus par les différents auteurs.

Nous ne parlerons ici que des principales fréquences caractéristiques de la molécule.

a)- vibrations de déformations :

- Le massif 1.477-1.470 est dû à la déformation symétrique δ_s dans le plan du groupe méthylène (cisaillement). Cette bande reste en effet d'intensité constante dans tous les composés étudiés, et sa

fréquence correspond aux valeurs indiquées dans la littérature pour la $\delta_{cis.}CH_2$ dans les composés hydrocarbonés (64, 65).

- Les déformations des CH_3 du groupe isopropyle ont été respectivement trouvées à 1.450-1.437 et 1.366, tandis que les δ_{as} et δ_{s} des CH_3 fixés au Si apparaissent à 1.398 et 1.262-1.254.

S'il est difficile d'être affirmatif pour la δ_{as} de ce dernier groupe, la comparaison des spectres de la série des composés analogues montre clairement que la bande à 1.254 cm^{-1} est rigoureusement uniforme dans tous les composés possédant $Si(CH_3)_2$, tandis qu'elle disparaît lorsque l'on fixe d'autres substituants sur le silicium. On peut donc l'attribuer à la $\delta_s Si(CH_3)_2$. On notera son importante activité, en accord avec les résultats de WRIGHT et HUNTER.

La même observation permet d'attribuer le massif 863-850 à la rotation ("rocking") asymétrique des CH_3 de $Si(CH_3)_2$; le "rocking" symétrique apparaissant à 757 cm^{-1}.

b)- Vibrations Si-O-C :

Les deux vibrateurs Si-O et C-O d'une telle molécule sont couplés et on a déterminé les fréquences de valences ν_{as} $\overrightarrow{Si}\overleftarrow{-}\overrightarrow{O-C}$ et ν_s $\overleftarrow{Si}\overrightarrow{-O-C}$.

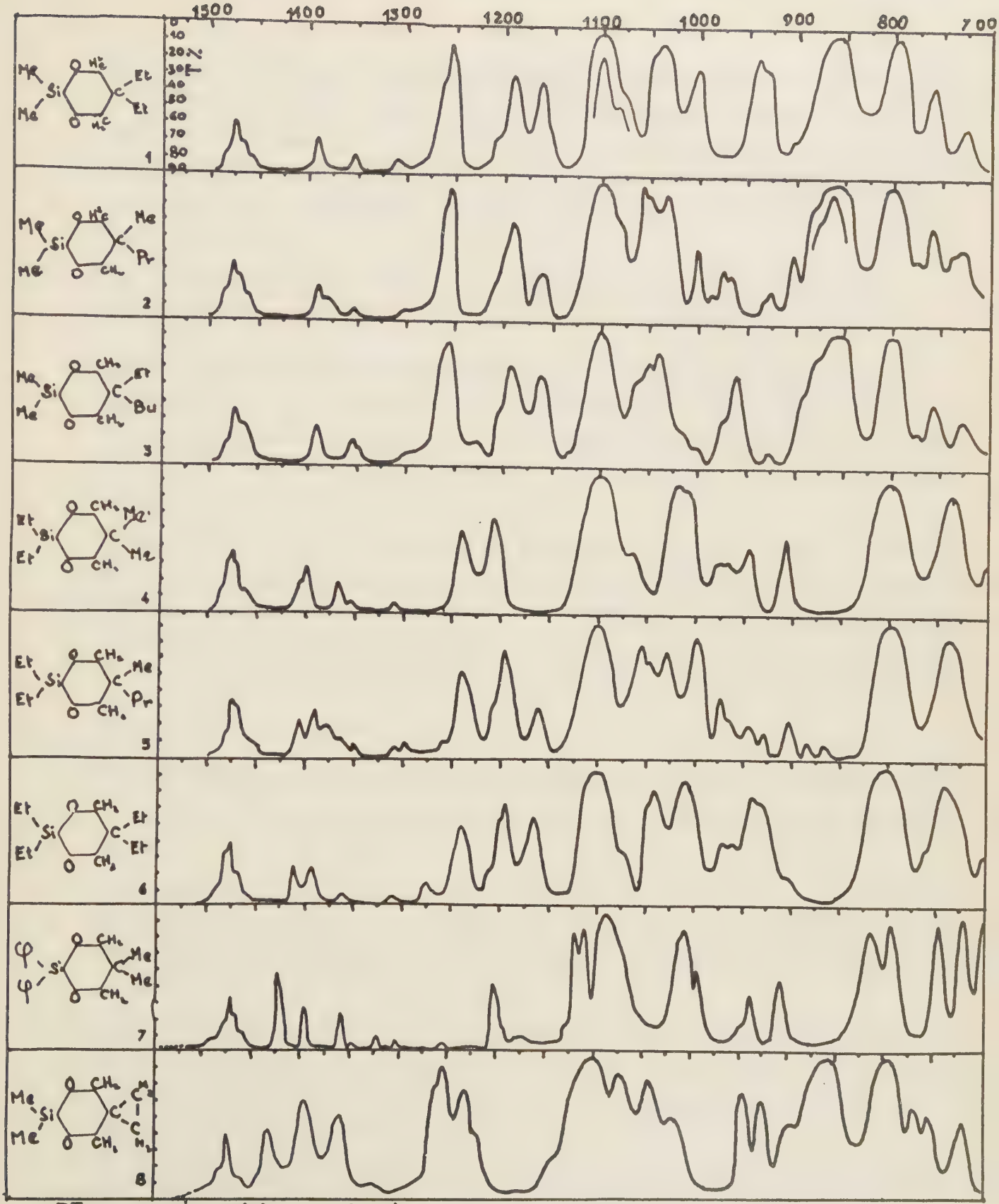
La fréquence antisymétrique apparaît très intense à 1.096 cm^{-1} et cette bande présente un faible épaulement à 1.057. Cette bande reste rigoureusement uniforme pour tous les composés de la série, et correspond aux valeurs indiquées dans la littérature (66, 67, 68, 69, 71)

Nous avons trouvé la $\nu_s SiOC$ à 798 cm^{-1}. Certains auteurs travaillant sur des composés analogues, ont attribué cette bande à la $\nu_{as} Si\langle^{C}_{C}$. Or, cette bande est très intense et reste uniforme quels que soient les substituants fixés au silicium, et doit plus vraisemblablement être attribuée à la ν_sSi-O-C. Toutefois, on ne saurait être catégorique et le problème mérite d'être approfondi.

c)- Fréquences de valences $Si\langle^{C}_{C}$ et $C\langle^{C}_{C}$:

Nous avons attribué la fréquence $\nu_{as}\ Si\langle^{C}_{C}$ à la bande 722 cm^{-1}. En effet, cette bande uniforme dans tous les composés $Si(CH_3)_2$,

Figure 14 : Absorption entre 1500 et 700 cm⁻¹



PE 21 prisme NaCl s:3 cm⁻¹

1 à 7 : liquide pur -10μ-

8 : fondu - film

Figure 15 ABSORPTION 1500-700 cm⁻¹

série des propylènes dioxysilanes substitués

est considérablement renforcée quand on remplace les Me par des Et. Elle n'est, d'autre part, pas perturbée par les différents substituants fixés sur le C. Le phénomène se voit nettement sur la figure 15. Ce résultat concorde avec les observations que BALL et coll.(66) ont fait sur $(CH_3)_2SiH_2$ et $(CH_3)_2SiD_2$, et confirme notre observation précédente.

Il est vraisemblable que cette bande correspond également à la rotation plane du CH_2, dont l'activité est bien plus faible.

Nous n'avons pu déterminer exactement les fréquences de valences C-C étant donné la complexité du spectre. Toutefois, nous avons remarqué que la bande à 1.213 cm^{-1} disparaissait lorsque l'on substituait les Me du groupe isopropyle. Elle résulte donc d'une vibration du groupe $(CH_3)_2C-$.

Nous avons fait une observation analogue pour les bandes à 1.017 et 942 cm^{-1} ; l'absorption de cette dernière fréquence étant considérablement renforcée lorsque les deux substituants du groupe $>C<^{C}_{C}$ sont des éthyles. Il semblerait que la $\nu_s\ C<^{C}_{C}$ soit à 942 cm^{-1}, mais nous n'avons pu déterminer laquelle des bandes à 1.017 ou 1.212 cm^{-1} était la $\nu_{as}\ C<^{C}_{C}$

C/- <u>Comparaison du monomère tétraméthylé et de son polymère</u> (fig.12 et 14)

Les spectres sont analogues, aussi bien dans la région des C-H qu'entre 1.500 et 700 cm^{-1}.

On retrouve les vibrations caractéristiques de $Si(CH_3)_2$, de Si-O-C, et du groupe CH_2-O- . On notera toutefois la forte diminution et le déplacement de quelques bandes : 1.212, 1.017 et 942 cm^{-1}. Nous n'avons pu en donner l'explication.

D'une manière générale, l'intensité des bandes du polymère est plus faible que celles du monomère, et la demi-largeur ($\Delta\nu 1/2$) de bande a augmenté, ce qui diminue la résolution, en particulier dans la région des valences C-H.

Le fait de retrouver les bandes caractéristiques des divers groupements prouve bien que la polymérisation ne fait pas intervenir de transposition à l'intérieur de la molécule, et confirme ainsi le mécanisme proposé.

C O N C L U S I O N S

1°)- Nous avons tenté la préparation de polymères organosiliciés, renfermant dans la chaîne des motifs du type -Si-O-$(C)_n$-, en utilisant la méthode de la polycondensation interfaciale : le dihalogénodialcoyl (diaryl) silane mis en solution dans un solvant inerte réagissant à l'interface avec le composé dihydroxylé en solution dans un solvant polaire non miscible avec le solvant inerte. Parmi les dihalogénosilanes, nous avons fait réagir les diméthyl, diéthyl et diphényl dichlorosilanes sur les composés dihydroxylés suivants : éthylène glycol, propylène glycol, diphénylol propane, néopentyl glycol. La polycondensation interfaciale ne fournit que des polymères de bas poids moléculaire avec une forte quantité de produits cycliques résultant de la condensation d'une molécule de dihalogénosilane et d'une molécule de composé dihydroxylé. Les raisons principales qui s'opposent à la formation de hauts polymères, semblent être : l'hétérogénéité du milieu, due à l'emploi de triéthylamine comme accepteur d'acide chlorhydrique, donnant un chlorhydrate insoluble dans le milieu réactionnel, la miscibilité partielle des phases et l'impossibilité d'effectuer la condensation en phase aqueuse. Dans les conditions de la réaction, les dihalogénosilanes ont surtout tendance à donner des monomères cycliques par condensation avec les composés dihydroxylés.

2°)- La préparation de monomères cycliques du type propylène dioxy silanes a été effectuée par condensation en phase homogène des dihalogénosilanes avec le néopentyl glycol et ses dérivés.

Nous avons ainsi condensés les 2,2 diméthyl, 2,2 diéthyl, 2 méthyl 2 propyl, 2 éthyl 2 butyl, 2,2 triméthylène 1,3 propane diols avec les diméthyl, diéthyl, diphényldichlorosilanes. Seul le dérivé diphénylé est solide, les autres dioxysilanes cycliques sont des liquides incolores.

3°)- Nous avons étudié la polymérisation par ouverture de cycle du premier terme de la série des dioxysilanes cycliques précédents : le (2,2 diméthylpropylène 1,3 dioxy) diméthylsilane.

Les catalyseurs cationiques classiques du type acide sulfurique ou tétrachlorure d'étain n'ont pas donné de bons résultats. Par contre, l'emploi de catalyseurs anioniques a permis de préparer des hauts polymères dans différentes conditions.

La polymérisation en masse du dioxysilane diméthylé se produit rapidement à la température ordinaire, sous l'influence des catalyseurs anioniques courants, tels que la potasse ou l'amidure de sodium. En quelques heures, on obtient un polymère cireux, dont la masse moléculaire est de l'ordre de 100.000. La polymérisation de ce monomère est beaucoup plus rapide que celle de l'octaméthyltétrasiloxane.

L'emploi d'un monomère d'une grande pureté permet d'obtenir des polymères de plus hautes masses moléculaires. Sur film de sodium distillé, nous avons pu obtenir un polymère dont la masse moléculaire atteint 500.000.

Dans le cas des polymérisations en solution, il existe une concentration limite inférieure au-dessous de laquelle la polymérisation ne se produit pas. Cette limite est de 22,5 % en volume, soit 1,3 mole par litre pour une polymérisation par le siliconate de potassium en solution dans le toluène à 25°. Le rendement en polymère croît avec la concentration en monomère et avec la concentration en catalyseur. Il décroît quand la température s'élève par suite de l'existence de réactions de dépolymérisation et de dégradation.

Le naphtalène sodium est un initiateur de polymérisation en solution dans le tétrahydrofuranne. Les conditions de polymérisation sont analogues à celles effectuées avec du sodium ou du siliconate de potassium en solution. Le degré de polymérisation moyen des polymères obtenus augmente quand la concentration en monomère croît et quand la concentration en catalyseur décroît, ce qui

indique que l'on a affaire à une polymérisation sans terminaison. L'ouverture du cycle dans la réaction d'amorçage se produit avec fixation d'un résidu naphtalénique en bout de chaîne, dont la présence a été montrée par l'étude des spectres d'absorption ultra violets.

Pour les différents types de polymérisation anioniques, la croissance du polymère s'effectue de façon analogue sur des extrémités silanolate.

4°)- Les polymères obtenus sont des huiles incolores quand ils ont de basses masses moléculaires. Les produits de plus haute masse moléculaire sont des cires fondant à des températures plus ou moins élevées. Néanmoins, leurs clichés de diffraction de Rayons X correspondent à des polymères de bonne cristallinité.

L'étude des spectres infra-rouge montre que les bandes principales de valence et de déformation se conservent sans grande altération en passant du monomère au polymère.

Enfin, une relation a été établie entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire des polymères étudiés.

B I B L I O G R A P H I E

(1) ROCHOW ..... Introduction to the Chemistry of Silicones, N.Y. (1951)

(2) BAZANT, CHVALOVSKY, RATHOUSKY - Silicones, Praha (1954)

(3) ANDRIANOV ..... Composés organosiliciés, Moscou (1955)

(4) KRECHKOV ..... Applications techniques des organosiliciés, Moscou (1956)

(5) SOKOLOV ..... Méthodes de synthèses de Polysiloxanes, Moscou (1960)

(6) EABORN ..... Organosilicon compounds, Butterworths Sc.Publ. (1960)

(7) C. R. 15th Conf. I. U. P. A. C., 127-132 (1949)

(8) "Editorial Report of Nomenclature", J. Chem. Soc., 5.064 (1952)

(9) PATNODE, WILCOCK ... J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946)

(10) SPRUNG, GUENTER .... J. Am. Chem. Soc., 77, 3.990 (1955)

(11) ANDRIANOV, NIKITENKOV - Vysokom. Soed., 7, 1.099 (1960)

(12) PICCOLI, HABERLAND, MERKER - J. Am. Chem. Soc., 82, 1.883 (1960)

(13) ANDRIANOV, VOLKOVA . Vysokom. Soed., 8, 1.261 (1960)

(14) KRIEBLE, BURKHARD .. J. Am. Chem. Soc., 69, 2.689 (1947)

(15) SPRUNG ..... J. Org. Chem., 23, N° 1, 58 (1958)

(16) VORONKOV, DAVYDOVA, VOLKOV - Izv. Ak. N. Otd. Khim.N., 698 (1958)

(17) RADOSAVLEVIC, DRAGOJEVIC - Gl. Khem. Drushtva Beograd, 20, 199 (1955)

(18) RADOSAVLEVIC, JACOVIC, DRAGOJEVIC - " " 20, 273 (1955)

(19) JACOVIC ..... Z. Anorg. u Allgem. Chem., 288, 324 (1956)

(20) CALAS, NICOU ..... C. R. Acad. Sci., 249, 1.011 (1959)

(21) VORONKOV, DAVYDOVA . J. Obsh. Khim., 28, N° 7, 1.879 (1958)

(22) ANDRIANOV, MAKAROVA. Doklady Ak. N. URSS, 1.213 (1959)

(23) KNOTH ..... J. Am. Chem. Soc., 80, 4.106 (1958)

(24) EGLI ..... Promotionsarbeit Juris Verlag Zurich (1959)

(25) SPASSKY ..... C. R. Acad. Sci., 251, 2.373 (1960)

(26) HENGLEIN ..... Makrom. Chem., 13, 53 (1954)

(27) MARTIN ..... USP 2.707.191, CA 49, 13.961 (1955)

(28) BREED ..... J. Org. Chem., 1.804 (1960)

(29) Coll. du Pont de Nemours - J. Polymer Sci., vol. XL N° 137, 289-418 (1959)

(30) HUNTER, HYDE ..... J. Am. Chem. Soc., 68, 364 (1946)

(31) " " " " " " 68, 667 (1946)

(32) " " " " " " 68, 2.284 (1946)

(33) HURD, OSTHOFF, CORRIN." " " " 76, 249 (1954)

(34) GRUBB, OSTHOFF ....." " " " 77, 1.405 (1955)

(35) STAVITSKY, NEIMARK ... Rapp. Auteur URSS, N° 14.968 (1955)

(36) KANTHOR, GRUBB, OSTHOFF - J. Am. Chem. Soc., 76, 5.190 (1954)

(37) BEAMANN .....J. Am. Chem. Soc., 70, 3.115 (1948)

(38) HURD ....." " " " 77, 2.998 (1955)

(39) FROMBERG .....Travaux de l'Institut des Eléments, URSS, tir.65 (1959)

(40) SOKOLOV .....J. Obch. Khim., 29, 298 (1959)

(41) BROWN, BREWSTER, SHECHTER - J. Am. Chem. Soc., 76, 467 (1954)

(42) TRAYNHAM, SENHERT ... J. Am. Chem. Soc., 78, 4.024 (1955)

(43) STREPIKHEEV, SKOURATOV - Doklady Ak. N. URSS, 102, 105 (1955)

(44) KORSHAK ..... Meth. Gen. Synth. de hauts Polym. Ac. Sc. URSS 105, (1953)

(45) FREVEL, HUNTER ..... J. Am. Chem. Soc., 67, 2.275 (1945)

(46) AGGARWAL, BAUER ..... J. Chem. Phys., 18, 42 (1950)

(47) ANDRIANOV, YAKOUCHKINA - Vysokom. Soed., 10, 1.508 (1960)

(48) KUCERA, JELINEK ..... Coll. czech. chem. comm., 536 (1960)

(49) KUCERA ..... " " " " 543 (1960)

(50) KUCERA, JELINEK ..... Symp. Moscou Sec. II, 232 (1960)

(51) KUCERA, JELINEK ..... Vysokom. Soed., 12, 1.860 (1960)

(52) BOSTICK ..... Thèse Akron (1959)

(53) GILBERT, KANTOR ..... J. Polymer Sci., 136, 35 (1959)

(54) SZWARC, LEVY, MILKOVITCH-J. Am. Chem. Soc., 78, 2.656 (1956)

(55) SIGWALT ..... Gordon Conference on Polymers (New London juillet 1961)

(5 5 bis) CHAMPETIER, KORN, FONTANILLE, SIGWALT -
Congrès Chimie Macromol. Montreal (1961)

(56) SZWARC, RICHARDS ..... Trans. Farad. Soc., 55, 1.644 (1959)

(57) DUDEK ..... Thèse Akron - Diss. Abs., 22, 1.407 (1961)

(58) MORTON, REMBAUM, BOSTICK-J. Polymer Sci., 32, 530 (1958)

(59) GLUSKER, LYSLOFF, STILES-J. Polymer Sci., 49, 315 (1961)

(60) CHAMBOUX, ETIENNE, PALLAUD - C. R. Acad. Sci., 251, 255 (1960)

(61) WRIGHT, HUNTER ..... J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947)

(62) NOLIN, JONES ..... Can. J. of Chem., 34 (1956) 1.312-1404
J. Am. Chem. Soc., 75, 5.626-5628 (1953)

(63) LECOMTE ..... Handbuch der Physik (Springer-Verlag) Licht und Materie II, 244-965.

(64) JONES, SANDORFY ..... Technique of organic chemistry - Chemical applications of spectroscopy, 247-580.

(65) BELLAMY ..... The I.R. spectra of complex molecules (Methuen)

(66) BALL, GOGGIN, KEAN, WOODWARD - Spectrochimica Acta, 16, 1358-67(1960)

(67) TANAKA ..... Bull. Soc. Chim. Japan, 31, N°6, 762-66(1958)

(68) RICHARDS, THOMPSON ..... J. Chem. Soc., 1, 124-32 (1949)

(69) BUCHERT, ZEIL ..... Zeit fur Phys. Chem.,29 (1-6) 317-28 (1961)

(70) KIREI, LISITSA ..... Optics and Spectroscopy, 11, 28-30 (1961)

(71) KRIEGSMANN, CLAUS ..... Zeit fur Anorg. Chem., 300, 210 (1959)

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté

"POLYSILOXANES ORGANOMETALLIQUES"

Vu et approuvé :

Paris, le 28 mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE